CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

METALLE UND MINERALE

VON

DR. OTTO LANGE



Springer

CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

EIN HANDBUCH
DER SPEZIELLEN CHEMISCHEN TECHNOLOGIE
INSBESONDERE FÜR
CHEMISCHE FABRIKEN
UND VERWANDTE TECHNISCHE BETRIEBE
ENTHALTEND
VORSCHRIFTEN AUS ALLEN GEBIETEN DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE MIT
UMFASSENDEN LITERATURNACHWEISEN

VON

DR. OTTO LANGE
VORSTANDSMITGLIED DER METALLYTWERKE A.-G. FÜR METALLVEREDELUNG, MÜNCHEN
DOZENT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE, MÜNCHEN

DRITTE, ERWEITERTE UND VÖLLIG
NEUBEARBEITETE AUFLAGE

I. BAND:
METALLE UND MINERALE



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1923

Ursprünglich erschienen bei Otto Spamer, Leipzig 1923
Softcover reprint of the hardcover 3rd edition 1923

ISBN 978-3-662-31451-7 ISBN 978-3-662-31658-0 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-31658-0



Druck
der Spamerschen
Buchdruckerei in Leipzig

Vorwort zur ersten und zweiten Auflage.

Innerhalb des großen Gebietes der chemischen Technologie heben sich einzelne Industriezweige heraus, die rationell nur in großem Maßstabe arbeiten können. Hierher gehören z. B. die Teerfarbenfabrikation und die Herstellung der zugehörigen Zwischenprodukte, die Gewinnung der synthetischen Riechstoffe, der Arzneimittel, Gärungsprodukte, anorganischen Säuren und Salze usw. Andrerseits können andere nicht minder ausgedehnte Industrien, wie beispielsweise jene der Metall- und Holzbearbeitung und -veredlung, der Papier-, Kunstseide-, Celluloid-, Mineralfarben-, Lack-, Fett-, Seifen-, Kautschuk-, Lederfabrikation usw. nicht nur in großen, sondern auch in mittleren oder kleinen, zum Teil sogar in handwerksmäßigen Betrieben ebenfalls hervorragende Produkte liefern.

In der ersten Gruppe arbeitet ein Heer wissenschaftlich geschulter Kräfte, die, unterstützt durch eine ausgedehnte, in einzelnen Werken konzentrierte Fachliteratur, ihren engen Wirkungskreis in überlegener Weise ausfüllen, so daß es auch tüchtigen Chemikern, sogar derselben Fabrik, unmöglich ist, auf dem ihnen fern liegenden Gebiet anderer Betriebe Ersprießliches zu leisten.

In der zweiten Gruppe gibt es relativ wenig solcher bis ins kleinste spezialisierter Kräfte, denn in dem Maße, als der Schwerpunkt dieser Industriezweige mehr in der Apparaturanordnung des betreffenden Betriebes liegt oder überhaupt erst in zweiter Linie auf die Chemie gestellt ist, muß der Betriebsleiter, der häufig Chemiker und Ingenieur in einer Person ist, die ganze Art der Fabrikation überblicken und ist oft gezwungen, viele Bücher durchzusuchen, um eine gewünschte Vorschrift zu finden.

Speziell für diese Gruppe der chemischen Industrie gibt es eine große Zahl sog. Rezeptbücher, die es der Betriebsleitung ermöglichen sollen, ferner liegende Gebiete kennen zu lernen oder Anregung zur Fabrikation neuer Produkte zu finden; oft beherrschen die betreffenden Fachleute auch das rein Chemische ihres Betriebes nicht in so hohem Grade, daß es ihnen möglich wäre, das gewünschte Verfahren aus den großen, nicht immer genügend verständlich geschriebenen Fachwerken herauszufinden, und dann soll das Rezeptbuch die nötige Aufklärung und Belehrung bringen. Auch die Angehörigen anderer Berufsklassen, Mediziner, Ingenieure, Juristen, Privatleute entleihen, wie festgestellt wurde, den öffentlichen Bibliotheken häufig solche Vorschriftenbücher, allerdings selten mit dem gewünschten Erfolg, da der Inhalt dieser Werke häufig recht unzweckmäßig angeordnet ist, und da in den meisten Fällen jede Literaturangabe fehlt, so daß es dem Suchenden unmöglich ist, die Auszüge auf Genauigkeit zu prüfen oder festzustellen, ob die Vorschriften alt oder neu sind. Weiterhin bringen diese Rezeptbücher zu viel und zu wenig; zu viel insofern, als sie oft eine Reihe von hundert und mehr untereinander kaum differierender Vorschriften, z. B. zur Herstellung des Kölnischen Wassers, enthalten, zu wenig, weil Verfahren nicht berücksichtigt werden, die dem Spezialgebiet des Verfassers ferner liegen.

In vorliegendem Werke wurde nun zum ersten Male der Versuch gemacht, in leicht übersehbarer Gruppierung Vorschriften der chemischen Technologie zusammenzustellen, die die Betriebsarbeit der zweiten Gruppe umfassen; alle Verfahren, die eine

Umsetzung der rein wissenschaftlichen Chemie (z. B. der genauen Kenntnis der Benzol- und Naphthalinderivate) in der Praxis (z. B. der Teerfarbenindustrie) anstreben, wurden ebenso ausgeschaltet wie analytische Methoden und Verfahren, deren Schwergewicht auf mechanischem Gebiete ruht. Trotz dieser notwendigen Abtrennung war der zurückbleibende Stoff noch so groß, daß in zahlreichen Fällen bloß die Literaturangaben gebracht werden konnten, immerhin ist dieser Nachteil nicht so schwerwiegend, da, wie gesagt, bei Abfassung dieses Werkes der Grundsatz maßgebend war, in erster Linie auf die Originalliteratur hinzuweisen — wer Vorschriften nachgearbeitet hat, weiß, daß häufig nur die genaue Befolgung einer scheinbar nebensächlichen Angabe zu einem guten Resultate führt, andererseits genügen dem in dem Fache völlig Bewanderten die Auszüge der Vorschriften in jedem Falle, da trotz der Kürze der Extrakte auf größte Genauigkeit besonderer Wert gelegt wurde.

Als Quellen dienten vor allem die fast ausschließlich im Original eingesehenen in- und ausländischen Patente, dann aber auch zahlreiche führende Fachzeitschriften, da in diesen, speziell wenn aus der Praxis gestellte Fragen beantwortet werden, viele sonst wenig beachtete und bald vergessene wertvolle Hinweise zu finden sind. Da heute jede größere Stadt über eine technische Bibliothek verfügt, die nicht nur die Patentschriften zur freien Benützung auflegt, sondern häufig auch Bücher an auswärtige Mitglieder verleiht bzw. Auskünfte erteilt, dürfte es nicht schwer fallen, sich jede gewünschte Vorschrift zu verschaffen, im übrigen bin ich auch bereit, nähere Mitteilungen über das oder jenes Verfahren zu machen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Anlage des Registers am Schlusse des Buches es ermöglicht, sich Aufschluß über die Verwendbarkeit eines beliebigen Roh- oder Abfallproduktes zu verschaffen. Man findet also beispielsweise unter „Sulfitablauge", „Sojabohne" usw., zugleich mit dem Hinweis auf die Kapitelnummer, die wichtigsten Verwendungsarten dieser Stoffe angegeben.

Die Arbeit wurde in der Bibliothek des Polytechnischen Vereins in Bayern (München) ausgeführt. Sie steht unter der ausgezeichneten Leitung des Freiherrn von Bassus, dessen Organisation es zu danken ist, daß der reiche Bestand dieser Büchersammlung, der nicht nur sämtliche in- und ausländische Patentschriften, sondern neben einer großen Anzahl von Fachwerken auch ganze Serien älterer Zeitschriften umfaßt, den Mitgliedern des Vereines in vorbildlich leichter Weise zur Verfügung steht. Der Bibliothekarin Fräulein J. Hoebel, die so freundlich war, das Sachregister zu korrigieren, Herrn Dr. F. Steppes, der die Sichtung des Materiales über den Abschnitt „Photographie und Reproduktion" übernahm und der Firma Leop. Cassella & Co., Frankfurt a. M., die meine Arbeit durch Überlassung von Färbevorschriften unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

München, im Mai 1914.

Dr. Otto Lange.

Zur Einführung in die dritte Auflage.

Die chemische Technik ruht auf den Erkenntnissen der wissenschaftlichen Chemie, sie ahmt die Naturprozesse des Werdens und Vergehens nach, beschleunigt oder verzögert sie und wandelt so Rohprodukte in Stoffe des Bedarfes um. Da alles, was uns von der Natur geliefert wird, stoffliche Umwandlung erfahren kann, und die einfachste Zubereitung der Lebensmittel, Bekleidungs- und Baustoffe bereits eine derartige Umwandlung darstellt, durchdringt die chemische Technik das gesamte menschliche Wirken; sie läßt sich in ursprünglichsten Formen bis in Frühzeiten verfolgen, soweit Überlieferung und Urkunden reichen.

Ihre neuzeitliche Entwicklung führt zu dem Ziele, wirtschaftlicher zu arbeiten als die Natur, d. h. nicht nur die von ihr gegebenen Stoffe, sondern auch alle erhaltenen Umsetzungsprodukte restlos zu verwerten und so z. B. im Kreislaufprozeß unter evtl. Zuziehung von die Reaktion beschleunigenden Fermenten oder Kontaktstoffen mit Vermeidung der Abfallbildung nur Gebrauchswerte zu erzeugen.

Die Nachahmung eines Naturprozesses (z. B. die Erzeugung künstlicher Edelsteine), ihre Beschleunigung (künstliche Trocknung trocknender Öle) oder Verzögerung (Eisenrostschutzfarben) war ehemals ein bloßes Probieren; zur zielbewußten Arbeit gelangte man 1. mit dem Wachsen des allgemeinen chemischen Wissens, 2. mit dem Ausbau der Untersuchungsmethoden und 3. mit der Vervollkommnung der mechanischen Hilfsmittel. Die beiden Hauptattribute der wissenschaftlichen Chemie, angewandt auf die chemische Technik, sind daher Analyse und Mechanik.

Je besser wir auf Grund analytischer Daten Einblick in den Reaktionsverlauf und Kenntnis von der Zusammensetzung der Zwischen- und Endprodukte gewinnen, und das ist vornehmlich bei den krystalloiden Stoffen der Fall, um so mehr sind wir Herren der Reaktion, sonst bleiben wir, wie aus der nur langsam fortschreitenden Erkenntnis auf den Gebieten der vorwiegend kolloidale Stoffe verarbeitenden Industrien ersichtlich ist, Diener der Empirie.

Ebenso unentbehrlich wie die technische Analyse ist die Kenntnis von den mechanischen Hilfsmitteln der chemischen Technik, der Konstruktion der Öfen, Verdampf-, Filtrier-, Trockenvorrichtungen usw. Es kann sogar der Fall eintreten, daß die Bedeutung des erkannten, sich gleichbleibenden chemischen Vorganges gegenüber der Apparatkonstruktion völlig zurücktritt, wie dies in zahlreichen metallurgischen Prozessen, bei der Elektrolyse der Alkalisalze, überhaupt vorzugsweise in der anorganischen Großindustrie der Fall ist.

Diese enge Zusammengehörigkeit von technischer Analyse, mechanischer Technik und chemischem Gewerbe findet ihren Ausdruck auch in der Art der Fachliteratur, die sich im Sinne jener Dreiteilung in Werke über technische Analyse und mechanische Technik einerseits und Enzyklopädien und Lehrbücher andrerseits gliedert, denen sich dann das Heer der Spezialbücher anschließt. Letztere bilden die Arbeitsgrundlage für die Industrien, da sie Monographien sind, die die nötigen Apparate und ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden für die Verwendung einzelner Stoffe (z. B. Asphalt) oder eine Verfahrenreihe (z. B. Fetthärtung) vollständig darstellen, allerdings Nachbargebiete kaum oder unzureichend berücksichtigen.

Die chemische Technologie ist jedoch auf einer Entwicklungsstufe angelangt, auf der die Spezialindustrie ihre Tätigkeit auch auf andere, zweckmäßig natürlich auf Nachbargebiete ausdehnen muß, sei es, daß die Preise gewisser Rohstoffe die Fabrikation eines Einzelartikels nicht mehr gestatten, oder daß eigene oder fremde Abfallstoffe verarbeitet oder Apparate besser ausgenützt werden sollen — man denke an die Ersatzmittelindustrie des Krieges! —, jedenfalls besteht offensichtlich das Bestreben nach Verbreiterung der Basis, nicht zuletzt wegen der Möglichkeit, chemische Apparaturen für die verschiedenartigsten Zwecke verwenden zu können.

Die Spezialwerke genügen darum nicht mehr, man braucht Hinweise auf die Wechselbeziehungen der Stoffe und Verfahren untereinander oder auf Verwendungsmöglichkeiten von Abfallprodukten, wünscht Anregungen hinsichtlich der Anwendbarkeit neuer Methoden oder Aufschluß über Verrichtungen, die in jedem Betrieb nötig werden, wie Kleben, Kitten, Löten, Schweißen usw. — kurz, gefordert wird ein Handbuch der Vorschriften zur Ausführung chemisch-technischer Verfahren.

Die Notwendigkeit eines derartigen Werkes wurde schon durch die überaus günstige Aufnahme der Erstausgabe des vorliegenden Buches erwiesen; seine Neubearbeitung soll in wesentlich erweitertem und ergänztem Umfange ein Nachschlagewerk sein, das in übersichtlicher Anordnung des Stoffes zusammen mit den ausführlichen Registern auf jede Frage aus dem Fabrikationsgebiete

der chemischen Technologie Antwort gibt. Die Begrenzung des Stoffes auf chemische Verfahren mit Ausschaltung der Untersuchungsmethoden und der Hilfsmittel mechanischer Art wurde beibehalten, letztere bilden den Inhalt des 5. Bandes. Es wurden aber auch die Prozesse und ihre Hilfsmittel eliminiert, die seit jeher höchstens in Lehrbücher der chemischen Technologie gehören, wie Wärme- oder Kälteerzeugung, Heizstoffe, Feuerungs-, Licht- und Kraftgasanlagen, oder deren chemischer Teil nur die sich gleichbleibende Grundlage für die Aufgaben des Ingenieurs bildet, wie die Kokerei, Teerdestillation, Leuchtgasbereitung usw.

Dagegen erfuhr die so begrenzte Materie eine völlige Ausgestaltung nach drei Seiten:

1. Ergänzung der häufig sehr kurzen Angaben der Erstausgabe.

2. Erweiterung des Stoffbereiches nach den Gebieten der Metallurgie, anorganischen Großindustrie usw.

3. Vervollständigung der Abschnitte und Kapitel durch Vorausstellung allgemeiner Teile.

Aber auch dieser Ausbau des Werkes kann nur die Arbeit erleichtern, es muß nach wie vor jedem einzelnen überlassen bleiben, die erschöpfenden Angaben im Original nachzulesen, denn nur so war es möglich, das gewaltige Material in so engen Raum zu fassen und, wie mehrfach festgestellt wurde, fallweise sogar mehr Hinweise zu bringen als die Spezialwerke. Die Literaturangaben sind stets das Wesentliche, die Ausführungen müssen Orientierungsbehelfe bleiben. Für den Chemiker und Spezialfachmann, ferner für Angehörige verwandter praktischer Berufe, Ämter und Erfinder dürfte damit das angestrebte Ziel erreicht sein: Die chemischen Methoden entkleidet von analytischen und mechanischen Daten vorzuführen und die Zusammenhänge zu zeigen, die zwischen ähnlichen Herstellungs- und Gewinnungsmethoden oder gemeinsamen Verwendungsmöglichkeiten von Roh-, Zwischen- und Fertigprodukten der chemischen Technik bestehen.

Dabei konnte natürlich von einer kritischen Behandlung des Stoffes nicht die Rede sein. Wie der häufige Streit von Spezialfachleuten lehrt — man denke an die Frage, ob metallisches Nickel oder seine Verbindungen die katalytische Wirkung bei der Fetthärtung hervorbringen — ist die Kritik eines Verfahrens, wenn überhaupt, so doch erst nach langjähriger Erprobung möglich, und dann schweigt der Wissende. Fachmännern und Nichtspezialisten ist jedoch durch den Vergleich gedient, und der ist durch das Nebeneinander zusammengehöriger Vorschriften gegeben.

Begreiflicherweise konnte auch Vollständigkeit nicht angestrebt werden. Dies gilt besonders für ausländische Patente, deren Inhalt jedoch, wenn er einigen Wert besitzt, in der deutschen Fach- oder Patentliteratur, der Grundlage dieses Werkes, erscheint.

Das Material gliedert sich wie folgt:

I. Band: Metalle und Minerale.

Allgemeiner Teil über Metalle und Legierungen.
Spezieller Teil: Einzelmetalle.
Silicate, Glas, Tonwaren, Mörtel, Zemente, Steine.
Mineralfarben.

II. Band: Fasern, Massen, Schichten.

Holz, Papier, Kunstseide.
Gewebefasern, Haare, Borsten, Federn.
Leder, Knochen, Horn, Bein.
Celluloid, Klebstoffe, Kunstmassen.
Lichtempfindliche (-zerlegende) Schichten.

III. Band: Harze, Öle, Fette.

Kautschuk, Harze, Lacke, Anstriche.
Erdöl und Schmiermittel.
Fette, Öle, Wachse.
Seife, Riechstoffe, Kosmetik.
Desinfektion, Wasser, Abwasser, Vertilgung.

IV. Band: Düngemittel (Sprengstoffe), Futter-, Lebensmittel.

Düngemittel, Kali, Kalk, Phosphor, Stickstoff.
Schieß- und Sprengstoffe, Feuerwerk, Kunstbrennstoffe.
Futtermittel.
Lebens-(Nahrungs-, Genuß-)mittel.

Für die Anordnung des Stoffes war in erster Linie maßgebend die **Fragestellung: Wie gewinne oder verarbeite ich einen Stoff, und was gibt er als Zwischen- bzw. Endprodukt?** Oder als Beispiel: 1. Was ist Kaliendlauge, wie wird sie überhaupt verarbeitet? (Antwort im Kapitel Kalisalze.) 2. Wozu dient Kaliendlauge? (Antwort im Register.) 3. Gibt es Düngemittel, Baustoffe, Kunstmassen oder andere Erzeugnisse, die aus der Kaliendlauge oder ihren

Bestandteilen gewonnen werden? (Antwort in den betreffenden Kapiteln und im Register.) Die Hauptverarbeitungs- oder Verwendungsart eines Stoffes bildet stets die Richtlinie für dessen Einreihung. Demzufolge erscheinen z. B. „Perchlorate“ bei Sprengstoffen; die Abschnitte Düngemittel und Explosivstoffe enthalten auch die Kapitel über Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff (Ammoniak- und Stickoxydsynthesen, Luftsalpeter usw.), Klebstoffe allgemein sind in ihrem Hauptanwendungsgebiet der Appreturtechnik, sonst bei den zu klebenden Materialien, also Schusterpech bei Leder, Skiwachs bei Holz, Eisenkitte bei Metall angeschlossen usw.

Diesem Prinzip: Die Hauptverarbeitungs- und Verwendungsart eines Stoffes stets als Richtlinie für seine Einreihung zu wählen, folgend, erscheinen beispielsweise „Lacke und Überzugsschichten“ in allen Bänden, bei Metallen, Holz, Papier, Geweben, Sprengstoffen, Lebensmitteln usw., wenn in den betreffenden Originalangaben ein bestimmtes, mit der Lackschicht zu überziehendes Material genannt ist. Sie werden dagegen im III. Bande, Abschnitt: Harze, Lacke, Firnisse, im Kapitel der betreffenden Lackart (Celluloid-, Harz-, Eiweißlacke usw.) aufgeführt, wenn in der Patentvorschrift nur allgemein von einem Lack die Rede ist, oder wenn er sich dazu eignet, verschiedenartigen Stoffen (Metall, Holz, Stein, Pergamentpapier usw.) eine schützende oder glänzende Oberfläche zu verleihen. Dasselbe gilt auch für Lötmittel (allgemein in I, 92; speziell für Aluminium in I, 441), Putzmittel (allgemein in I, 77—82; speziell zur Eisenentrostung in I, 128, 129; für Glas in I, 503; für Gewebe in II, 340—344; als Seifen im III. Band unter Waschmittel und Textilseifen usw.), für die Metallisierung (allgemein in I, 45—71; speziell Kupfer in I, 238—247) usw.

Häufig enthalten Patente (z. B. D. R. P. 296867) Herstellungsverfahren oder Gewinnungsmethoden, die sich auf eine ganze Reihe von Stoffen, im vorliegenden Falle auf schwerschmelzbare Metalle (Nb, Ti, B, Zr, Th), beziehen, wobei das Gemeinsame allein durch die schwere Reduzierbarkeit ihrer Verbindungen gegeben ist. Diese Methoden sind nach einem besonders charakteristischen Beispiel eingereiht, im vorliegenden Falle bei Bor (wie D. R. P. 263301 bei Cer), im übrigen suche man im Register die betreffenden Metallnamen.

Kunststoffe sind, soweit die Angaben auf eine bestimmte Nachahmung lauten, grundsätzlich beim Vorbild, z. B. Terrakotta aus Gips bei Terrakotta, Kunstkautschuk bei Kautschuk, sonst nach Ausgangsmaterialien eingeteilt in den Abschnitten Kunstmassen, Wärmeisolier-, Dichtungsmassen usw. zu finden. Auch Ersatzstoffe erscheinen im Register häufig als Kunstkörper wie: Kunstleder, Kunstmilch usw.

Patente und Zusatzpatente blieben grundsätzlich vereinigt. Wenn z. B. in Bd. II, Kap. 219: „Acetylierung bei Gegenwart von Salzen“, das Verfahren des D. R. P. 305348 auch ohne Katalysator ausgeführt wird, demnach in einem anderen Kapitel eingereiht werden müßte, blieb es doch als Zusatzpatent zu D. R. P. 297504: Acetylierung bei Gegenwart von Bisulfat beim Hauptpatent.

Die Inhaber der Patente wurden nicht genannt, teils aus Gründen der Raumersparnis, teils deshalb, weil der Inhaber nicht immer zugleich der Erfinder ist, letzterer allein jedoch Anspruch auf Namensnennung hat.

Die vorliegende Neubearbeitung der früheren Auflagen der Chemisch-technischen Vorschriften wurde Anfang 1919 begonnen und im I. Bande mit dem 30. Juni 1922 abgeschlossen. Die Sammlung des gewaltigen Stoffes und seine Durcharbeitung, namentlich die Konzentration der oft weitschweifigen Patent- und Fachliteraturvorschriften auf engen Raum und die Vereinigung der überall verstreuten Haupt- und Zusatzpatente, mußte ich wegen der zahlreichen Wechselbeziehungen innerhalb der Materie allein übernehmen, ebenso wie auch die Neueinteilung und der größte Teil der den Abschnitten des I. und II. Bandes vorgestellten „Allgemeinen Teile“ mein Werk sind. Jene der großen Abschnitte des III. und IV. Bandes arbeitete Herr Dr. Alfred Faber, München, gestützt auf bedeutende Sachkenntnisse, mit großer Hingabe aus. Von Herrn Dr. Faber stammt auch die Zusammenstellung zahlreicher statistischer Angaben, ein Teil der Korrektur des I. Bandes und mancher Hinweis, den ich verwerten konnte. Dem genannten Herrn, ebenso wie Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. G. Schultz, Ord. f. chem. Technologie an der Technischen Hochschule in München, der mir manchen wertvollen Rat gab, gebührt daher in erster Linie mein Dank. Beim Lesen der Korrektur erfreute ich mich nach dem leider schon nach dem ersten Jahre erfolgten Ausscheiden meiner bewährten Mitarbeiterin Fräulein Else Falk der nie erlahmenden Unterstützung von Fräulein Ottilie Jaeger. Die Dame stellte auch aus dem vorhandenen Zettelmaterial die Register zusammen und war mir schon früher bei der Registratur des Stoffes in sehr dankenswerter Weise behilflich. Einen großen Teil der Schreibarbeit leistete Frau Elisabeth Turel; besonderer Dank gebührt der Dame für die Bearbeitung französischer und englischer Patente, die in der unter Leitung des Freiherrn von Bassus stehenden Bibliothek des Münchener Polytecnnischen Vereins in mustergültiger Weise schnell zur Verfügung stehen. Schließlich möchte ich nicht versäumen, hervorzuheben, wie sehr meine guten Beziehungen zum Verlag Otto Spamer die Arbeit förderten.

München, im September 1922.

Dr. Lange.

Patentschriften-Bezugsquellen.

Die **deutschen Patentschriften** sind von dem Reichspatentamt, Berlin SW 61, Gitschiner Straße 97—103, zu beziehen.

Bei der Bestellung ist die Nummer des Patents und die gewünschte Stückzahl anzugeben.

Der Preis jeder Patentschrift betrug im April 1923 für das Inland 800 Mark, für Danzig und Deutschösterreich 800 Mark und für das übrige Ausland 8000 Mark[1]).

Die Patentschriften können auch an den nachstehend angegebenen Stellen, soweit sie dort vorhanden sind, eingesehen werden.

Ausländische Patentschriften sind durch den Buchhandel, unter anderen von Carl Heymanns Verlag, Berlin W 8, Mauerstraße 43/44, und von der Verlagsbuchhandlung W. H. Kühl, Berlin SW 11, Königgrätzer Straße 82, zu beziehen. Auch können die ausländischen Patentschriften in der Auslegehalle des Reichspatentamts an den Wochentagen während der Dienststunden eingesehen, und es kann den Beteiligten, soweit die Patentschriften im Buchhandel nicht zu erhalten sind, auf Antrag Abschrift derselben nebst Zeichnung gegen vorherige Einzahlung der in jedem Falle besonders zu berechnenden Kosten vom Reichspatentamt zugefertigt werden.

Verzeichnis der Behörden, Vereine usw., welche die deutschen Patentschriften erhalten und zur Einsichtnahme auslegen[2]).

I. Deutsches Reich.

Aachen, Technische Hochschule (Bibliothek).
Arnstadt i. Th., Direktion des Polytechnischen Instituts. (Klassen 4, 6a—e, 10, 12—14, 17—22, 24, 26, 35, 37, 42, 46—49, 59, 60, 84, 85, 87, 88.)
Augsburg, Gewerbeanstalt, Reutlinger Str. D. 119.
Barmen, Stadtbibliothek.
Berlin, Reichspatentamt.
— Geologische Landesanstalt. (Klassen 1, 5, 12e, 18, 19f, 21h, 40, 42c, 50c, 78e, 84c.)
— Hygienisches Institut der Universität. (Klassen 30, 61.)
Beuthen (O.-Schl.), Bezirksverein deutscher Ingenieure (Stadthaus).
Bochum, Westfälische Berggewerkschaftskasse.
Bonn, Handelskammer.
Braunschweig, Technische Hochschule (Bibliothek).
Bremen, Gewerbekammer.
Breslau, Magistrat (Stadtbibl., Lesehalle IV).
Cassel, Gewerbehalle.
Charlottenburg, Technische Hochschule (Bibliothek).
Chemnitz, Direktion der technischen Staats-Lehranstalten.
Clausthal, Bergakademie. (Klassen 1, 4, 5, 7, 10, 12—14, 17—21, 24, 26, 31, 35, 40, 42, 46—50, 57, 59, 60, 74, 77h, 78, 80, 81, 88.)
Cöthen, Städtisches Friedrichs-Polytechnikum.
Crefeld, Direktion der Preußischen höheren Fachschule für Textilindustrie. (Klassen 3, 4, 8, 10, 12—14, 20—22, 24—26, 29, 36, 42, 46—49, 52, 59, 60, 75, 76, 82, 85, 86, 88.)
Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule (Bücherei).
Darmstadt, Technische Hochschule.
— Zentralstelle für die Gewerbe.
Dessau, Bezirksverein deutscher Ingenieure. (Auslegestelle: Städtische Lesehalle.)
Dortmund, Wilhelm-Auguste-Viktoria-Bücherei.
Dresden, Technische Hochschule.
— Städtische Bücherei und Lesehalle.

---

[1]) Die Bestellung kann auf dem Abschnitt einer Postanweisung, einer Zahlkarte oder eines Postschecks erfolgen. Die Bezahlung der Patentschriften durch Einsendung von Postfreimarken ist nicht gestattet. Auf Wunsch erfolgt die Erhebung der Beträge durch Nachnahme. Zahlung wird jedoch nicht in bar, sondern von den Bank- oder Postscheckkontoinhabern durch Überweisung (Reichsbankgirokonto) erbeten. Schecks sind zweckmäßig mit dem Vermerk: „Nur zur Verrechnung" zu versehen. Nichtkontoinhaber wollen die Beträge auf das Postscheckkonto Berlin Nr. 2 mittels Zahlkarte bei einem Postamt im Gebiete des Deutschen Reichs einzahlen.

[2]) Diejenigen Auslegestellen, bei denen Klassen nicht angegeben sind, erhalten die Patentschriften aller Klassen.

Düsseldorf, Verein deutscher Eisenhüttenleute (Bibliothek, Breite Straße 27).

Duisburg, Bezirksverein deutscher Ingenieure. (Auslegestelle: Maschinenbau- und Hüttenschule, Bismarckstraße.)

Erfurt, Handelskammer.

Essen, Handelskammer. (Klassen 1, 2, 4—10, 12—15, 17—21, 24—28, 30, 31, 33—40, 42, 44—51, 53, 56, 59, 63—68, 72, 74, 75, 77, 78, 80—87.)

Flensburg, Handelskammer. (Klassen 4, 13, 14, 17, 20, 21, 24, 31, 34, 37, 38, 45—47, 49, 53, 54, 63, 65, 66, 75, 80.)

Frankfurt a. M., Freih. Carl v. Rothschildsche öffentliche Bibliothek.

Freiberg i. S., Berg-Akademie. (Sämtliche Klassen, ausschließlich 29, 69, 83, 89.)

— Deutsche Gerberschule. (Klasse 28.)

Freiburg i. Breisgau, Handelskammer. (Klassen 6a, b, e, f, 12r, 13, 14, 16, 18, 19, 22h, 23b, 28, 29, 31, 36, 38, 44, 47, 51, 54, 55, 57b, 58, 59, 64, 68, 71, 76, 79, 80, 86a, b, c, g, h, 88.)

Furtwangen, Badische Uhrmacherschule. (Klassen 21a, e—g, 42m, n, p, 51d, 74a, 83.)

Geestemünde, Handelskammer. (Klassen 10, 13, 14, 17, 24a—c, f, g, 37, 38a—f, 42a, 46, 47, 60, 65a—c, 68, 73, 74, 76, 77h, 79.)

Gera, Handelskammer. (Klassen 8a—d, f, i—n, 13, 24, 28, 34i, 36, 37, 49a—g, 51a—d, 53b, c, e, k, 67, 76, 79, 85b—f, h, 86a—d, g, h.)

Gotha, Bibliothek. (Klassen 5, 7, 12—15, 21, 22, 24, 26, 30, 31, 34, 37—39, 45, 47—49, 52, 57, 58, 60, 61, 63, 64, 72, 77, 79, 80, 85, 88.)

Göttingen, Universitätsbibliothek. (Klassen 5, 8, 11, 12—15, 18, 20, 21, 28—30, 35, 37, 40, 42, 45, 46, 48, 49, 54, 55, 5 , 65, 67, 76, 77h, 78, 83—88.)

Halle a. S., Bezirksverein deutscher Ingenieure. (Auslegestelle bei der Handelskammer.)

Hamburg, Gewerbekammer.

Hannover, Technische Hochschule (Bibliothek).

Hildesheim, Industrieverein. (Auslegestelle: Einummerstr. 10 I.) (Klassen 4, 8, 10, 12—16, 19, 24, 26—28, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 39a 8—13, 39b 1—3, 40, 42f, 49, 50, 59, 60, 67, 68, 74a, b, 80, 81a, c, e, 82, 83, 84a, c, d, 85—89.)

Hof i. B., Bayerische Landesgewerbe-Anstalt, Nebenstelle.

Ilmenau, Direktion der Präzisionstechnischen Anstalten. (Klassen 12a, d, f—h, 21, 24e, 27, 30a, c, d, f, g, i, k, 32, 40b, c, 42, 64a, c, 80.)

Jena, Öffentliche Lesehalle. (Klassen 4a, b, 21, 24a—c, e, 31, 32, 38, 42, 47, 49a—c, f, 57, 67a, 77h.)

Kaiserslautern, Pfälzisches Gewerbemuseum.

Karlsruhe, Technische Hochschule.

— Landesgewerbeamt.

Kiel, Handelskammer. (Klassen 2—4, 6, 10, 12—15, 17, 19—27, 29—31, 33—38, 40, 42, 44—54, 56, 57, 59—61, 63—65, 68, 70, 72, 74, 76—78, 80—85, 87, 88.)

Köln, Universitäts- und Stadtbibliothek, Abt. 2. (Auslegestelle: Maschinenbauschule, Ubierring 48.)

Königsberg i. Pr., Gewerblicher Zentralverein der Provinz Ostpreußen (Kunstgewerbliches Museum).

Konstanz, Handwerkskammer. (Klassen 2—4, 6b—f, 7c—f, 8a—k, m, n, 9—11, 12a, b, c, f, o, r, 13, 14a, b, g, h, 15a, b, d—k, 17a—e, 19b, c, e, 21a, c, d, f, h, 22a, b, f—h, 23a—c, e, f, 24a—c, f—l, 25, 26a—d, 27a, b, 28—31, 33, 34a—e, g—l, 35, 37, 38a—d, f, h, 42e—i, l, n, 43, 44, 45a, b, f, h, k, 46a—d, 49a—g, 50, 52, 53a—c, e, h, k, l, 54a—d, g, 55a, b, f, 57, 59—61, 63, 64a, 65c, 67a, 68—71, 73, 75a, 76, 77a, b, g, 79, 80, 81a—c, 82, 83a, 84a, d, 85a, b, e, h, 86a—d, g, h, 87a—c, 88a.)

Leipzig, Handelskammer.

Ludwigshafen a. Rh., Pfälzische Handels- und Gewerbekammer. (Klassen 2, 4, 8a, k, 12—15, 17, 18, 20, 22, 24a, f, 31, 34a, b, 36, 37a, 39, 42, 45f, l, 49, 50, 53a—d, h, k, 54, 55, 57c, 59, 67, 69, 72, 80—82, 85a—e.)

Lübeck, Gewerbekammer.

Magdeburg, Stadtbibliothek.

Mainz, Stadtbibliothek.

Mannheim, Handelskammer.

Markneukirchen, Stadtrat. (Auslegestelle im Gewerbemuseum.) (Klasse 51.)

Mühlhausen i. Th., Gewerbliche Berufsschule. (Klassen 8a—c, f, i, k, m, n, 25a—d, 29, 76, 86.)

München, Technische Hochschule.

— Polytechnischer Verein, Brienner Str. 8/I, IV. Aufgang (Luitpoldblock).

München-Gladbach, Höhere Fachschule für Textilindustrie. (Klassen 3, 4, 6—9, 11—15, 17, 19—24, 29, 31, 35—37, 46, 47, 49, 51, 52, 59, 60, 74, 76, 85, 86, 87.)

Nürnberg, Bayerische Landesgewerbeanstalt.

Offenbach, Handelskammer.

Pforzheim, Handelskammer. (Klassen 12a—q, 15a—f, h, k, l, 22, 26, 27, 33b, 34a, g—k, 39, 40b, 42e, h, k, 44, 48, 49a—f, h, i, 50, 54a, d, 55, 67, 68e, 70a, b, e, 74a—c, 75a, 80, 83a, c.)

Plauen i. V., Kunstschule für Textilindustrie. (Klassen 3, 8, 25, 29, 52, 76, 86.)

Regensburg, Bayerische Landesgewerbeanstalt, Nebenstelle.

Reichenbach i. V., Höhere Web- und Spinnschule. (Klassen 8, 23, 25b—d, 29, 76, 86.)

Remscheid, Bergischer Fabrikantenverein. (Klassen 7c, d, 18c, 31, 34a—c, 38a, e, 42b, 45e, 47—49, 63a, 67—69, 71c, 75, 77b, 80a, d, 87.)

Reutlingen, Technikum für Textil-Industrie. (Klassen 7, 8, 12, 22, 23, 25, 29, 36d, 41d, 42d—f, h—l, 52, 55, 73, 76, 78c, 82, 85a—c, 86, 89k.)

Rostock, Chemisches Universitäts-Laboratorium. (Klassen 6a—e, 12a—d, g—r, 22, 53c—f, h, k, 89c, d, h, i, k.)

Roßwein i. S., Deutsche Fachschule für Eisenkonstruktion, Bau-, Kunst- und Maschinenschlosserei. (Klassen 18c, 21, 37a—d, 47, 49a—g, 68, 87.)

Saarbrücken, Pfalz-Saarbrücker Bezirksverein deutscher Ingenieure. (Auslegestelle in der Handelskammer.)

Schweidnitz, Handelskammer. (Klassen 1, 4, 5, 7—10, 12—14, 16—22, 24, 25b, 26, 27, 28b, 29a, 30—32, 34—38, 39b, 40, 42, 44 bis 50, 55, 58—61, 64, 67—69, 74—77, 80—83, 85—89.)
Schwenningen, Württembergische Fachschule für Feinmechanik. (Klassen 21, 38, 42, 43, 48, 49, 58, 67, 74, 83.)
Solingen, Handelskammer. (Klassen 31, 63c bis k, 67, 68a—d, 69.)
Sorau, Preußische höhere Fachschule für Textilindustrie. (Klassen 3e, 8, 12, 14, 22, 25, 29, 45d, 46d, 47, 52b, 73, 76, 86.)
Stuttgart, Württembergisches Landesgewerbeamt.
— Technische Hochschule.
Trier, Direktion der Handwerker- und Kunstgewerbeschule.
Wiesbaden, Gewerbeverein (Gewerbeschule). (Klassen 3, 4, 6, 8, 12, 13, 15—17, 19—24, 26, 30, 31, 34—38, 42, 44—49, 53—55, 57—59, 63—65, 68, 70, 72, 74, 75, 77, 80, 81, 85, 88.)
Würzburg, Direktion des Polytechnischen Zentralvereins für Unterfranken und Aschaffenburg (Maxstraße 2.)
Zittau, Direktion der höheren Webschule. (Klassen 8, 29, 86.)
— Handelskammer. (Klassen 3b, 6a—c, 8a bis c, k, n, 10a, b, 13, 22a—e, 24a, b, f, g, i, k, l, 25c, 29, 31c, 32, 36a, 38a—c, 41, 42m, 43a, 47a—d, 48c, 51a, b, 55, 76b—d, 86a—c, f—h.)

II. Ausland.[1])

1. Belgien.

Brüssel, Ministerium für Gewerbe und Arbeit.

2. Dänemark.

Kopenhagen, Königl. Patent-Kommissionen.

3. Frankreich.

Paris, Amt für gewerbliches Eigentum.

4. Großbritannien.

Leeds, Öffentliche Bibliothek.
London, Patentamt.

5. Japan.

Tokio, Patentamt.

6. Italien.

Rom, Ministerium für Landwirtschaft, Gewerbe und Handel.

7. Luxemburg.

Luxemburg, Staatsministerium der Regierung des Großherzogtums Luxemburg.

8. Mexiko.

Mexiko, Patentamt.

9. Österreich-Ungarn.

Budapest, Handelsministerium.
— Ungarisches Patentamt.
Wien, Patentamt.
— Technische Hochschule.
— Niederösterr. Gewerbe-Verein. (Klassen 8, 12, 22, 29, 43.)

10. Portugal.

Lissabon, Ministerium des Handels und der Industrie. (Nur die bis Juli 1898 erschienenen Patentschriften.)

11. Rußland.

Petersburg, Departement für Handel und Manufakturen des Finanzministeriums.
— Kaiserliche öffentliche Bibliothek.
Riga, Polytechnische Schule.

12. Schweden.

Stockholm, Patentamt.

13. Norwegen.

Christiania, Königl. Patent-Kommissionen.

14. Schweiz.

Bern, Eidgenössisches Amt für geistiges Eigentum.
Zürich, Polytechnikum.

15. Spanien.

Madrid, Ministerium für Ackerbau, Gewerbe, Handel und öffentliche Arbeiten.

16. Vereinigte Staaten von Amerika.

Boston, Öffentliche Bibliothek.
St. Louis, Öffentliche Bibliothek.
Washington, Patentamt.

---

[1]) Dieses Verzeichnis ist vom Jahre 1914. Seither wurde keine offizielle Liste der Auslegestelle deutscher Patentschriften im Auslande herausgegeben.

Verzeichnis

der benutzten Zeitschriften und ihrer Erscheinungsorte.

(Die Abkürzungen im Text sind stets so gewählt, daß der Name der betreffenden Zeitschrift ohne weiteres erkennbar ist.)

Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei und Malzfabrikation (Wien).
Annalen d. Chemie (Liebigs Annalen) (Leipzig).
Apothekerzeitung (Berlin).
Apothekerzeitung, süddeutsche (Stuttgart).
Appreturzeitung (Leipzig).
Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt (Berlin).
Archiv f. Hygiene (München).
Archiv der Pharmacie (Berlin).
Atelier des Photographen (Halle a. S.).
Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt (München).
Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt (erloschen).
Berichte d. deutschen chemischen Gesellsch. (Berlin).
Braunkohle (Halle).
Celluloidindustrie (Beilage der Gummizeitung).
Chemische Apparatur (Leipzig).
Chemisches Zentralblatt (Berlin)[1].
Chemikerzeitung (Cöthen).
Chemische Industrie (Berlin).
Chem. Revue[2]) über d. Fett- u. Harzindustrie (Hamburg).
Chemisch-technische Industrie (Berlin).
Chemisch-technische Wochenschrift (Berlin).
Chem. Zeitschrift (Leipzig).
Collegium (Haltingen).
Deutsche Essigindustrie (Berlin).
Deutsche Färberzeitung (Wittenberg).
Deutsche Malerzeitung, Mappe (München).
Deutsche medizin. Wochenschrift (Leipzig).
Deutsche Parfümerie-Zeitung (Berlin).
Deutsche Tischlerzeitung (Berlin).
Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Zeitung (Wien).
Deutsche Weinzeitung (Neustadt a. d. Haardt).
Deutsche Zuckerindustrie (Berlin).
Dinglers polytechnisches Journal (Berlin).
Drogenhändler (Berlin).
Edelmetallindustrie (Wien).
Elsners Chem.-techn. Mitteilungen (Berlin) (erloschen).
Elektrochemische Zeitschrift (Berlin).
Elektrochemische Zeitschrift (Leipzig).
Engineering and Mining Journal (New York).
Ernährung der Pflanze (Berlin).
Farbenzeitung (Berlin).
Färberzeitung (von Lehne) (Berlin).
Ferrum (Halle a. S.).
Galalith (Beilage d. Drechslerzeitung).
Gerber (Wien).
Gerberzeitung, allgemeine (Wien).
Gesundheitsingenieur (München u. Berlin)
Glashütte (Dresden).
Glasindustrie (Berlin).
Glückauf (Essen).
Gummizeitung (Berlin).
Günthers deutsche Gerberzeitung (Berlin).
Helios, Monatsschrift f. Amateurphotogr. (München).
Industrie-Blätter (erloschen).
Jahresberichte ü. d. Leistung d. chem. Technologie (Leipzig).
Journal f. Gasbeleuchtung (München u. Berlin).
Journal f. praktische Chemie (Leipzig).
Journal of the Chemical Society (London).
Journal of the Franklin Institute (Philadelphia).
Kali (Halle a. S.).
Keram. Rundschau (Berlin).
Keram. Zentralblatt (Koburg).
Kolloidchem. Beihefte (Dresden).
Kolloid-Zeitschrift (Dresden u. Leipzig).
Kunststoffe (München).
Lack- und Farbenindustrie (Pasing-München).
Landwirtschaftliche Versuchsstation (Berlin).
Lederindustrie (Berlin).
Ledermarkt (Frankfurt a. M.).
Ledertechnische Rundschau (Berlin).
Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie (Leipzig).
Liebigs Annalen der Chemie (Leipzig).
Metall (Berlin).
Metallarbeiter (Wien).
Metalltechnik (Berlin).
Metall u. Erz (Halle a. S.).
Metallurgical and Chemical Engineering (New York).
Metallurgie (Halle).
Milchzeitung (Berlin).
Mitteilungen a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde (Berlin).
Mitteilungen des k. k. Technischen Versuchsamtes (Wien).

---

[1]) Als Chem. Zentrbl. oder kurz Zentralblatt bezeichnet.
[2]) Neuerdings „Umschau". Erscheint im Text mit beiden Bezeichnungen als „Chem. Rev." und ‚Chem. Umsch."

Mitt. d. technologischen Gewerbemuseums (Wien).
Monatshefte für Chemie (Wien).
Monatsschrift f. Photographie.
Münchener Kunsttechn. Blätter (erloschen).
Münchener Medizinische Wochenschrift (München).
Neueste Erfindungen u. Erfahrungen (Wien u. Leipzig).
Ölmotor (Berlin, Wien, London).
Organ f. d. Öl- u. Fetthandel (Trier).
Österr. Chemikerzeitung (Wien).
Österr. Wollen- u. Leinenindustrie (Reichenberg i. B.).
Österr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen (Wien).
Papierfabrikant (Berlin).
Papierzeitung (Berlin).
Parfümeur (Berlin).
Petroleum (Berlin u. Wien).
Pharmazeutische Zeitung (Berlin).
Pharmazeutische Zentralhalle (Dresden).
Photograph (Bunzlau).
Photograph. Archiv (erloschen).
Photograph. Chronik (Halle a. S.).
Photograph. Industrie.
Photograph. Korrespondenz (Wien).
Photograph. Mitteilungen (Halle a. S.).
Photograph. Rundschau u. Mitteilungen (Halle a. S.).
Photograph. Welt (Leipzig).
Photograph. Wochenblatt (Halle a. S.).
Poggendorfs Annalen (Leipzig).
Polytechnisches Centralblatt (erloschen).
Polytechnische Centralhalle (erloschen).
Polytechnisches Notizblatt (erloschen).
Schweizerische Apotheker-Zeitung (Zürich).
Seife, Die (Wien).
Seifenfabrikant (Berlin) — abgekürzt: Seifenfabr.
Seifensiederzeitung (Augsburg), abgekürzt: Seifens.-Ztg.
Sprechsaal (Coburg).
Stahl u. Eisen (Düsseldorf).
Tageszeitung für Brauerei (Berlin).
Techniker (New York, Berlin).
Techn. Mitteilungen für Malerei (München).
Technische Rundschau, Beilage z. Berliner Tageblatt.
Tonindustriezeitung (Berlin).
Tonwarenfabrikant (Konstanz).
Umschau, Die (Frankfurt u. Leipzig).
Verhandl. d. Vereine zur Beförder. d. Gewerbefleißes (Berlin).
Wasser, Das (Leipzig).
Weinzeitung (Mainz).
Welt der Technik (Berlin).
Wochenblatt f. Papierfabrikation (Bieberach).
Wochenschrift f. Brauerei (Berlin).
Zeitschrift f. analytische Chemie (Wiesbaden).
Zeitschrift f. angewandte Chemie (Leipzig)[1].
Zeitschr. f. anorganische Chemie (Hamburg u. Leipzig).
Zeitschrift f. Bauwesen (Berlin).
Zeitschr. f. das gesamte Brauwesen (München).
Zeitschrift f. Chemie u. Industrie d. Kolloide (Dresden).
Zeitschr. f. Drechsler, Elfenbeingraveure usw. (Leipzig).
Zeitschrift f. Elektrochemie (Halle).
Zeitschrift f. Farbenindustrie (Berlin).
Zeitschrift f. das gesamte Getreidewesen (Berlin).
Zeitschrift f. Hygiene (Leipzig).
Zeitschrift f. Instrumentenkunde (Berlin).
Zeitschrift f. die gesamte Kohlensäureindustrie (Berlin W-Schöneberg).
Zeitschrift f. öffentliche Chemie (Plauen).
Zeitschrift f. Reproduktionstechnik (Halle a. S.).
Zeitschrift f. Spiritusindustrie (Berlin).
Zeitschrift f. das gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen (München).
Zeitschrift f. die gesamte Textilindustrie (Leipzig).
Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel (Berlin).
Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure (Berlin).
Zeitschrift f. wissenschaftliche Mikroskopie (Berlin).
Zeitschrift f. wissenschaftliche Photographie (Leipzig).
Zeitung für Blechindustrie (Leipzig).
Ziegel, Kalk u. Zement (Liegnitz).
Zivilingenieur (Hannover).

Abkürzungen.

D. R. P.	= Deutsches Reichspatent.
D. R. P. Anm.	= D. Reichspatentanmeldung.
A. P.	= Amerikanisches Patent.
E. P.	= Englisches Patent.
F. P.	= Französisches Patent.
Ö. P.	= Österreichisches Patent.
Schwed. P.	= Schwedisches Patent.
Dän. P.	= Dänisches Patent.
Norweg. P.	= Norwegisches Patent.
Russ. P.	= Russisches Patent.
Schweiz. P.	= Schweizer Patent.
Belg. P.	= Belgisches Patent.

[1]) Wenn nicht näher bezeichnet im Text stets Band II der Jahre 1913—1918.

MEINEM FREUNDE

DIPL.-ING., DR.-ING. h. c.

HARRY PAULING

Allgemeine chemische Literatur.

1. Allgemeine, anorganische, organische Chemie.

Binz, A., Chemisches Praktikum für Anfänger mit Berücksichtigung der Technologie. Berlin 1909.
Holleman, A. F., Lehrbuch der Chemie. 17. Aufl. Berlin 1921.
Smith, A., Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie. 4. Aufl. 1919.
Arnold, C., Repetitorium der Chemie. 15. Aufl. 1919.
Schwarze, W., Vorschule der Chemie. Hamburg und Leipzig 1911.
Ganswindt, A., Leichtfaßliche Chemie. 1912.
Lassar-Cohn, Einführung in die Chemie in leichtfaßlicher Form. 6. Aufl. Leipzig 1921.
Derselbe, Die Chemie im täglichen Leben. 10. Aufl. Leipzig 1919.
Arendt, A., und **L. Doermer**, Grundzüge der Chemie und Mineralogie. Hamburg und Leipzig.
Artis, W., Grundzüge der Chemie für Gewerbetreibende sowie für Lehrer an Gewerbeschulen. Bearbeitet von **E. Nicolas**. Wien und Leipzig 1909.
Trautz, M., Lehrbuch der Chemie. Zu eigenem Studium und zum Gebrauch bei Vorlesungen. Berlin und Leipzig 1922.
Winderlich, R., Lehrbuch der Chemie für höhere Lehranstalten. Braunschweig 1922.
Ahrens, F. B., Einführung in die praktische Chemie. Herausgegeben von **F. W. Hinrichsen**. Stuttgart 1912.
Ochs, R., Einführung in die Chemie. Ein Lehr- und Experimentierbuch. Berlin 1921.
Speter, M., Die chemischen Grundstoffe. Leipzig (Reclams Univ.-Bibl.).
Bryk, E., Kurzes Repetitorium der Chemie. Leipzig 1912.
Hahn, H., Grundriß der Chemie für Techniker. Hannover 1910.
Schmidt, O., Chemie für Techniker. Stuttgart 1918.
Meyer, R., Jahrbuch der Chemie. Braunschweig.

Ephraim, Fr., Anorganische Chemie. Ein Lehrbuch zum Weiterstudium und zum Handgebrauch. Dresden und Leipzig 1922.
Stavenhagen, A., Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Stuttgart 1922.
Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl. Heidelberg 1916.
Abegg, R., und **F. R. Auerbach**, Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig 1921.
Erdmann, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. Braunschweig 1910.
Hofmann, A., Lehrbuch der anorganischen Chemie. Braunschweig 1920.
Biltz, H., Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. Leipzig 1920.
Knoevenagel, E., Praktikum des anorganischen Chemikers. Berlin und Leipzig 1920.
Richter, V. v., Lehrbuch der anorganischen Chemie (bearbeitet von **W. Klinger**). Bonn 1920.
Oppenheimer, C., Grundriß der anorganischen Chemie. 11. Aufl. Leipzig 1920.
Derselbe, Grundriß der organischen Chemie. 12. Aufl. Leipzig 1920.
Bauer, H., Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Sammlung Göschen. 1913.
Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 15. Aufl. Braunschweig 1921.
Meyer, V., und **Jakobsen, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig 1907.
Dammann, K., Kurzes Repetitorium der organischen Chemie. Freiburg 1906.
Vanino, L., Die Haupttatsachen der organischen Chemie. Kempten und München 1913.

Meyer, E. v., Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Leipzig 1914.
Herz, W., Grundzüge der Geschichte der Chemie. Stuttgart 1916.
Bauer, H., Geschichte der Chemie. Berlin 1921.
Färber, E., Die geschichtliche Entwicklung der Chemie. Berlin 1921.
Gmelin, J. F., Geschichte der Chemie. Göttingen.
Kopp, H., Geschichte der Chemie. Braunschweig 1843.
Strunz, F., Vorgeschichte und Anfänge der Chemie. Leipzig und Wien 1905.
Derselbe, Chemie im klassischen Altertum. Leipzig und Wien 1905.
Herz, W., Grundzüge der Geschichte der Chemie. Stuttgart 1916.

2. Chemische Technologie, Elektrochemie.

Ost, H., Lehrbuch der Chemischen Technologie. 12. Aufl. Leipzig 1922.
Sachße, R., Chemische Technologie. Kurz gefaßtes Lehrbuch. Leipzig 1917.
Wichelhaus, Vorlesungen über chemische Technologie. 2. Bd., 4. Aufl. Dresden 1920.
Neumann, B., Lehrbuch der Chemischen Technologie und Metallurgie. Leipzig 1912.
Bersch, W., Taschenbuch der chemischen Technologie. Wien und Leipzig 1914.
Fischer, Ferd., Chemisch-technologisches Rechnen. 3. Aufl. Leipzig 1920.
Schultz, G., Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie. Stuttgart 1922.
Dammer, O., Chemische Technologie der Neuzeit. Stuttgart.
Hölbling, V., Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien, des Ammoniaks und verwandter Industriezweige, an Hand der systematisch geordneten Patentliteratur 1895—1903. Berlin 1905
Lunge, G., und E. Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Berlin 1907.
Bräuer, A., und J. D'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie an Hand der deutschen Reichspatente dargestellt. Berlin 1921.
Hohorst, C. v., Laboratoriumsbuch für die anorganische Großindustrie, nebst einem Kapitel Kunstdüngerindustrie von M. Rosenberg. Halle.
Herzog, O. R., Chemische Technologie der organischen Verbindungen. Heidelberg 1912.
Löb, W., Grundzüge der Elektrochemie. Leipzig 1910.
Billiter, J., Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Ihre Prinzipien und ihre Ausführung. Halle 1918.
Ferchland P., Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika. Halle 1913.
Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1921.
Über Fortschritte der elektrochemischen Industrie 1916—1919 siehe **Meingast in Chem.-Ztg. 1920, 873 ff.**
Askenasy, P., Einführung in die technische Elektrochemie. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben. Braunschweig 1910.
Lueger, O., Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften. Stuttgart und Leipzig.
Ullmann F., Enzyklopädie der techn. Chemie. Berlin und Wien.
Mußpratts Chemie, Ergänzungswerk. 5 Bände. Braunschweig.

Eine vollständige Übersicht über die Anwendung von Kälte für chemisch-industrielle Zwecke, z. B. für die Lederindustrie, bei der Erzeugung von Farbstoffen, zur Gewinnung, Verarbeitung und Veredelung der Textilfasern (Mercerisation), zur Paraffin- und Margarinefabrikation, in den Hüttenwerken, in der Kautschukindustrie usw., findet sich, bearbeitet nach den Verhandlungen des zweiten internationalen Kältekongresses, der 1910 in Wien tagte, in Angew. Chem. 1910, S. 2267.
Für die Ausführung technischer Analysen dient als wichtigstes Werk das unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen von G. Lunge und E. Berl herausgegebene Buch: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin 1922.

3. Fabrikbetrieb, Hilfsmittel, Methoden.

Gerbel, M., Kraft- und Wärmewirtschaft in der Industrie (Abfallenergieverwertung). Berlin 1918.
Scheffler, W., Fabriklaboratorium. Hannover 1910.
Bender, O., Laboratoriumstechnik. Hannover 1909.
Weyl, Th., Die üblichen Methoden der organischen Chemie: Lösungsmittel, Krystallisation, Extrahieren, Entfärben, Klären, Filtrieren, Arbeiten unter Druck, Sublimieren, Destillieren, Polarisieren usw. Von verschiedenen Fachmännern bearbeitet. Leipzig 1908.
Wichelhaus, H., Sulfurieren, Alkalischmelzen der Sulfosäuren, Esterifizieren. Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von F. Fischer. Leipzig 1911.
Dierbach, R., Der Betriebschemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Bearbeitet von B. Waeser, Berlin 1921.
Parnicke, A., Maschinelle Hilfsmittel der chemischen Technik. Leipzig 1905.
Rauter, G., und H. Schwanecke, Die Betriebsmittel der chemischen Technik. I. Band der Bibliothek des Betriebsleiters. Hannover 1905.
Ihering, A. v., Maschinenkunde für Chemiker. Ein Lehr- und Handbuch für Studierende und Praktiker. Leipzig 1922.
Hinze, A., Allgemeine Betriebstechnik für chemische Fabrikbetriebe. Magdeburg 1913.
Calmes, A., Der Fabrikbetrieb. Die Organisation, die Buchhaltung und die Selbstkostenberechnung industrieller Betriebe. 5. Aufl. Leipzig 1919.

Hartmann, K., Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben. Chemische Technologie, in Einzeldarstellungen, herausgegeben von F. Fischer. Leipzig 1911.
Fischer, H., Mischen, Rühren, Kneten und die dazu verwendeten Maschinen. 2. Aufl. Leipzig 1923.
Bühler, F. A., Filtern und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen. 2. Aufl. Leipzig 1921.
Naske, C., Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen. 3. Aufl. Leipzig 1921.
Greiner, W., Verdampfen und Verkochen, unter besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabrikation. 2. Aufl. Leipzig 1920.
Hausbrandt, E., Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. 6. Aufl. Berlin 1920.
Weiß, F. J., Kondensation. Ein Lehr- und Handbuch über Kondensation und alle damit zusammenhängenden Fragen. 2. Aufl. Berlin 1910.
Hausbrandt, E., Das Trocknen mit Luft und Dampf. 5. Aufl. Berlin 1920.
Marr, O., Das Trocknen und die Trockner. München und Berlin 1920.
Michenfelder, C., Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben. Leipzig 1915.
Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Bearbeitet von A. Tiel. Berlin und Leipzig 1920.

4. Warenkunde, Patentschutz, Statistik.

Krais, P., Werkstoffe. Handwörterbuch der technischen Waren und ihrer Bestandteile. Leipzig 1921.
Dyes, W. A., Internationales Handbuch der Weltwirtschaftschemie (Chem. Ökonomie.) 1913/14—1919/20. Wittenberg 1921.
Erdmann und König, Grundriß der allgemeinen Warenkunde unter Berücksichtigung der Technologie. Bearbeitet von E. Hanausek. Leipzig 1921.
Pöschl, V., Stoffkunde. Einführung in die Waren-, insbesondere in die Chemikalienkunde. Leipzig 1919.
Pöschl, V., Allgemeine Warenkunde. Stuttgart 1912.
Mercks Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe. Herausgegeben von Beythin und E. Dressler. Leipzig 1920.
Hassack, K., Warenkunde. (Sammlg. Göschen.) Berlin 1922.
Derselbe, Lehrbuch der Warenkunde. Wien 1917.
Lengning, E., Warenlexikon für Chemikalien und Drogen. Enthaltend in alphabetischer Anordnung sämtliche Chemikalien und Drogen in 5 Sprachen, die chemischen Formeln, Zusammensetzung, Verwendungszwecke und Fabrikanten. Meißen 1920.
Petzold, A., Chemie und Chemikalienkunde für Drogisten. Berlin 1915.
Pöschl, V., Grundzüge der wissenschaftlichen Drogenkunde und organischen Rohstofflehre, nebst dem Entwurf einer Ersatzmittelkunde. Berlin 1917.
Buchheister, G. A., Handbuch der Drogistenpraxis. Bearbeitet von G. Ottersbach. Berlin 1921.
Merck, E., Mercks Reagenzienverzeichnis, enthaltend die gebräuchlichen Reagenzien und Reaktionen, geordnet nach Autornamen. Berlin 1913.
Joly, H., Technisches Auskunftsbuch. 28. Jahrg. Leipzig 1922.
Blücher, H., Auskunftsbuch für die chemische Industrie. 11. Aufl. Berlin 1921.
Sachs, A., Die Bodenschätze der Erde: Salze, Kohlen, Erze, Öle, Edelsteine. Leipzig und Wien 1916.
Über Pflanzenverwertung im Kriege, besonders der Gemüse und Gewürzpflanzen, Algen, Flechten und Pilze, ferner der Öl-, Textil-, Arznei-, Futterpflanzen, die Tabak-, Klebstoff-, Kautschuk- und Harzersatzprodukte lieferten, orientiert das, Wien 1917, erschienene Buch von K. Rechinger und J. Zellner.
Auf dem 2. Internat. Kongreß zur Unterdrückung von Verfälschung von Nahrungsmitteln, Drogen und chemischen Rohstoffen wurden für eine große Zahl chemischer Rohstoffe (ätherische Öle, Salze, Säuren, Basen) Definitionen und Daten über ihren Mindestgehalt an wirksamer Substanz festgesetzt, die im Originalreferat, Angew. Chem. 1910, 65, einzusehen wären.
Eudel, P., Fälscherkünste. Nach der Bearbeitung von B. Bucher. Neu herausgegeben und ergänzt von A. Roeßler. Leipzig 1909.
Kippenberger, C., Die Ersatzware im Gewerbe, Handel und Verkehr. (Sonderabdruck aus den Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 24, H. 9 u. 25, H. 1.)
Grimshaw, R., Organisation industrieller Betriebe. Hannover 1910.
Fenner, G., Kaufmännisch-chemisches Rechnen. Leipzig 1918.
F. Leitner, Die Selbstkostenberechnung industrieller Betriebe. Frankfurt a. M. 1921.
Laschinski, O., Die Selbstkostenberechnung im Fabrikbetriebe. Berlin 1917.

Worms, R., Die Verwertung von Erfindungen. Herausgegeben von G. Rauter. Halle 1921.
Creutz, C., Leitfaden für Erfinder. Hamburg 1921.
Kloeppel, E., Die Grundlagen des Markenschutzes, Beiträge zur Reform des Warenzeichengesetzes. Berlin und Leipzig 1911.
Rauter, G., Das Warenzeichen. Ratgeber für Industrie und Handel. Halle 1922.
Boehmer, E. v., Die Patentfähigkeit von Erfindungen. Grundsätze für ihre Prüfung und die Erteilung von Patenten. Berlin 1911.

Für Deutschlands Chemikalien-Ein- und Ausfuhr besitzen, wenn man einen Überblick über unsere Leistungsfähigkeit gewinnen will, nur die Zahlen des 1. Halbjahres 1914 Wert. Diese der amtlichen Statistik entnommenen stets in gleicher Form wiederkehrenden Angaben wurden daher, an den Anfang der wichtigsten Abschnitte gestellt, wie folgt abgefaßt:

Deutschl. Bleierz $^1/_2$ 1914 E.: 833175; A.: 24139 dz und bedeuten: **In Deutschland wurden im 1. Semester 1914 833175 dz Bleierz ein- und 24139 dz ausgeführt.**

Aus diesen Angaben wird ersichtlich sein, daß Deutschland stets darauf angewiesen ist, ausländische Rohstoffe zu veredeln, da es selbst außer Kohle und Kali keine ausfuhrfähigen Naturprodukte besitzt. Vor allem fehlen Metalle, namentlich solche, die zur Erzeugung der Edelstähle unentbehrlich sind. Von den Metalloiden macht sich besonders der Mangel an Schwefel, Phosphor und Graphit fühlbar. Vgl. F. Beyschlag, Z. d. Ver. d. Ing. 1919. 278.

I. Band.

Metalle und Minerale.

Der Stoff des ersten Bandes zerfällt in drei große Abschnitte, und es entsteht:

1. Ein allgemeiner und spezieller Teil über Metalle und Metalloide, die hauptsächlich als solche Verwendung finden, und zwar Eisen, Titan, Mangan, Chrom, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink (Cadmium), Blei (Radium, Uran), Zinn (Antimon, Arsen), Edelmetalle und Metalle der Wolframgruppe, die einerseits als Bestandteile der Edelstähle den Kreis zum Eisen zurückschließen, andrerseits als wichtigste Grundstoffe der modernen Beleuchtungsindustrie den Anschluß an den zweiten Abschnitt bilden.

Dieser umfaßt:

2. Die Metalle der seltenen Erden, als Ausgangsmaterial für Gasglühlicht und pyrophore Metallegierungen: Cer, Thorium usw. und weiter Metalle und metallähnliche Elemente, die wie Zirkon, Aluminium, Magnesium, Silicium und Bor nicht nur als elementare Stoffe verwendet werden, sondern auch in Form ihrer Verbindungen, und zwar vor allem ihrer Oxyde die Grundlage der Glas- und Tonwarenindustrie bilden und in beiden Verbrauchsarten gleichwertig erscheinen. Den Übergang von den keramischen Waren zur Kalk-, Gips-, Zement- und Kunststeinindustrie umfaßt der letzte Abschnitt, der

3. die Alkali- und Erdalkalimetalle enthält, deren technische Bedeutung nahezu ausschließlich auf der Verwendung ihrer Verbindungen beruht.

Der erste Band schließt mit der Gruppe der Mineralfarben, die als färbende Metallverbindungen von mineralischem Charakter allen drei Abschnitten angehören.

Kurz zusammengefaßt enthält er Vorschriften aus folgenden chemisch-technischen Industrien:

Metallgewinnung, -verarbeitung, und -oberflächenbehandlung;
Blatt- und Pulvermetalle, kolloidale und Kontaktmetalle;
Metallfadenlampen, Gasglühlicht, Glühkörper;
Glas, Keramiken, natürliche Mineralien;
Kalk, Gips, Zement, Mörtel, Kunststein;
Mineralfarben.

Inhaltsübersicht.

Inhalt.

Die Metalle.

Allgemeiner Teil.

Allgemeines über Metalle und Legierungen.

Metalloberflächenbehandlung.

Chemische Hilfsmittel elektrischer Stromarbeit.

Galvanostegie, Galvanoplastik und Kontaktmetallisierung.

Sonstige Metallisierungsverfahren.

Metalle ätzen, beizen, mattieren.

Metalle schleifen, polieren, putzen, reinigen.

Mangan, Chrom, Nickel, Kobalt.

Mangan und Chrom.

Nickel und Kobalt.

Kupfer.

Allgemeines und Trockengewinnung.

Naßverfahren und Elektrolyse.

Kupferverbindungen und Kupferheißbehandlung.

Zink und Cadmium (Indium).

Blei (Thallium).

Zinn.

Arsen, Antimon, Wismut.

Radium und Quecksilber.

Radium und Zerfallsprodukte.

Aluminium und Tonerde.

Aluminiumoxyd, Tonerdeverbindungen.

Aluminiummetallgewinnung. Thermitverfahren. Heißbearbeitung.

Aluminiumlegierungen.

Aluminium-(-legierungs-)oberflächenbehandlung.

Magnesium.

Bor, Silicium (Kieselsäure).

Kapitel. Seite

Natürliche und künstliche Silikate.

Kieselsäure und Silikate.

Glas.

Edelsteine. Tonerde- und Magnesiumsilicate.

Tonwaren.

Massenbearbeitung.

Kunststeine. (Werkstücke, Bauteile.)

Ausgangsmaterialgruppen.

Verwendungsgruppen.

Stein- und Kunststeinoberflächen und -tiefenbehandlung.

Kapitel Nr. Seite

Glas-, Porzellan-, Steinkitte.

Mineralfarben.

Weiße Mineralfarben.

Bleiweiß und weiße Bleifarben.

Weiße Zinkfarben (Lithopon, Blancfix).

Bunte Mineralfarben.

Ocker, Erdfarben, Schwärzen, Ruß.

Die fettgedruckten Zahlen des Textes in eckiger Klammer sind ohne weiteren Zusatz Hinweise auf Kapitelnummern des jeweils vorliegenden Bandes, für andere Bände ist auch die Bandzahl angegeben.

Die Metalle.

Allgemeiner Teil.

Allgemeines über Metalle und Legierungen.

1. Literatur und Allgemeines über Metalle, Einteilung.

Ledebur, A., Metalle, ihre Gewinnung und Verarbeitung. 1887. — Neumann, B., Die Metalle. Geschichte, Vorkommen, Gewinnung. 1904. — Hoyer, E. v., Verarbeitung der Metalle usw. 4. Aufl. 1906. — Zippe, Geschichte der Metalle. 1857. — Rössing, A., Geschichte der Metalle. 1901. — Maedge, C. M., Über den Ursprung der Metalle. 1916. — Guertler, W., Lehr- und Handbuch der physikalischen und technischen Eigenschaften der Metalle. 1909. — Heyn, E., Die technisch wichtigen Eigenschaften der Metalle und Legierungen. 2. Teil des Handbuches der Materialienkunde für den Maschinenbau. Berlin 1912. — Scheid, K., Die Metalle. Leipzig 1914. — Koppel, J., Die Metalle und ihre Verbindungen. Berlin 1920 (Sammlg. Göschen) — Buchner. G., Hilfsbuch für Metalltechniker. Berlin 1916.

In der Chemie versteht man unter Elementen oder Urstoffen Stoffe, die man bis heute noch durch kein Mittel in einfachere Bestandteile spalten konnte. Durch die chemische Vereinigung der Elemente entstehen die Verbindungen, die teilweise oder ganz andere physikalische und chemische Eigenschaften zeigen als die Urstoffe, aus denen sie bestehen.

Man teilt die Elemente ein in Metalle und Nichtmetalle oder Metalloide. Die Metalle sind im Gegensatz zu den Metalloiden gute Leiter für Wärme und Elektrizität. Sie haben in kompakter Form einen eigentümlichen, starken Glanz (Metallglanz) und sind undurchsichtig. Mit Sauerstoff verbinden sie sich zu Oxyden, die mit Wasser meist Basen bilden, während die Oxyde der Nichtmetalle meist Säureanhydride sind, d. h., mit Wasser zusammengebracht, Säuren entstehen lassen. Die Metalle, die mit Wasserstoff Verbindungen eingehen, ergeben dabei in der Regel nichtflüchtige Körper; die Wasserstoffverbindungen der Metalloide aber sind flüchtig. Bei der Zerlegung einer Verbindung aus Metall und Metalloid durch den elektrischen Strom scheidet sich das Metall am negativen Pol, das Nichtmetall am positiven Pol ab.

Die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen ist schwankend, da Elemente vorhanden sind, die Eigenschaften beider Arten zeigen. So verhält sich z. B. der gasförmige Wasserstoff chemisch den Metallen sehr ähnlich, während Arsen und Antimon äußerlich, in physikalischer Beziehung den Metallen gleichen, ihrem chemischen Verhalten nach aber zu den Metalloiden zu zählen sind. Die Elemente Kohlenstoff und Phosphor kommen sogar in metallischem und metalloidem Zustand vor.

Man teilt die Metalle nach dem spezifischen Gewicht ein in: Leichtmetalle mit dem spez. Gewicht unter 5,0, zu denen die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle gehören, und in die Schwer- oder Erzmetalle.

Nach dem chemischen Verhalten unterscheidet man: Edle Metalle, die geringe Affinität zum Sauerstoff besitzen, sich deshalb an der Luft nicht verändern und Wasser nicht zersetzen. Es sind dies Quecksilber, Silber, Gold, Platin und die Platinmetalle. Unedle Metalle, die sich teils schon beim Liegen an der Luft, wenigstens aber beim Erhitzen oxydieren und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze zersetzen.

Exakter ist die Einteilung der Metalle nach dem Periodischen System, wobei Gruppen entstehen, deren Glieder große Ähnlichkeit in bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen:

1. Gruppe der Alkalimetalle: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium.
2. Gruppe der Erdalkalimetalle: Calcium, Strontium, Barium.
3. Gruppe Magnesium: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium.
4. Gruppe der Erdmetalle: Aluminium, Gallium, Indium, Thallium und die seltenen Erdmetalle.
5. Gruppe Silber: Kupfer, Silber, Quecksilber.
6. Gruppe Zinn: Titan, Germanium, Zirkonium, Zinn, Cer, Blei, Thorium.
7. Gruppe Wismut: Vanadin, Niob, Tantal, Wismut.
8. Gruppe Chrom: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
9. Gruppe Eisen: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel.
10. Gruppe Gold: Gold, Platin und die Platinmetalle: Osmium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium.

Dem im vorliegenden Bande gewählten Einteilungsprinzip liegt ausschließlich die Verwendbarkeit der einzelnen Metalle und ihrer mineralischen Verbindungen zugrunde. S. S. VII.

2. Vorkommen und Geschichte der Metalle.

Deutschl. Bergbau im Ganzen 1/2 1914 E.: 196692462; A.: 256236076 dz.
Deutschl. Erze, Schlacken, Aschen 1/2 1914 E.: 85656920; A.: 11437709 dz.
Deutschl. Edel- und Unedelmetallwaren 1/2 1914 E.: 4711079; A.: 35184508 dz.
Deutschl. Unedelmetallwaren 1/2 1914 E.: 2665087; A.: 33520442 dz.

Von den Metallen kommen in der Natur nur die gediegen oder frei vor, die sich an der Luft nicht oxydieren und sich unter atmosphärischen Einflüssen nicht oder nur wenig verändern; es sind dies: Gold, Silber, Platinmetalle, Quecksilber, Kupfer, Arsen, Antimon, Wismut, Blei auch Eisen (als Meteoreisen). Die übrigen Metalle, wie auch die gediegen vorkommenden, bis auf Gold und die Platinmetalle, finden sich vererzt vor, d. h. vermengt mit erdigen Bestandteilen und verbunden mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Silicium usw.

Die am häufigsten vorkommenden Metalle sind Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium die vor allem an Silicium gebunden, in Form von Silicaten vorhanden sind und so den Hauptbestandteil der Erdrinde bilden. Aus diesen Silicaten aber lassen sich die Metalle sehr schwer darstellen. Andere Metalle, wie z. B. die seltenen Erden: Cer und Lanthan, kommen nur an wenigen Orten und in ganz geringen Mengen vor. Auch im Meerwasser ist eine Reihe von Metallen in geringen Mengen vorhanden.

Reich an Erzschätzen ist West- und Mitteleuropa, der Ural, die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Südafrika, Australien, Vorder- und Hinterindien.

Orientierende Überblicke gibt **Chem.-Ztg. 1922** über die Bergwerksindustrie Canadas 1921, **S. 644;** über die Metallerzförderung Schwedens 1871—1922, **S. 424;** eine Statistik der Hütten- und Bergwerksprodukte Australiens 1913—1919, **S. 374.**

Welches der Metalle der Mensch am ersten kennen und verarbeiten gelernt hat, läßt sich nicht mehr feststellen. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat er das Eisen früher gekannt als die Bronze, aber weniger verarbeitet, da die Darstellung des Eisens ihm anfangs mehr Mühe kostete als die der Bronze, auch die Weiterverarbeitung des Eisens war schwieriger. So kann man wohl bei allen sich entwickelnden Kulturvölkern nach der Steinzeit eine Bronzezeit annehmen, in der aber schon die Verarbeitung des Eisens und auch die des Kupfers allein bekannt war, wenn sie auch hinter der Verwendung der Bronze zurückstand. Auf die Bronzezeit folgt dann meistens eine Eisenzeit. Beim Eintritt in die Geschichte kannten die alten Völker die 6 Metalle: Kupfer, Zinn, Eisen, Gold, Silber, Blei. Den Griechen und Römern war auch das Quecksilber bekannt. In Europa wurden dann nach der Völkerwanderung Antimon, Arsen, Wismut gefunden und verarbeitet, nach dem Jahre 1500 auch Kobalt, Nickel und Zink, während man die meisten anderen Metalle erst im Laufe des 19. Jahrhunderts auffand, oft in den Schutthalden alter Bergwerke.

Der Grund, weshalb in früheren Perioden viele Metalle unbekannt waren, ist darin zu suchen, daß hohe Temperaturen notwendig sind, um sie aus ihren Erzen auszuschmelzen. Mit ihren Holzfeuern aber erreichten die Alten höchstens die Schmelztemperatur des Goldes: 1200°. So sind die Benutzung von Wasserrädern zum Betriebe der Gebläse, die im Mittelalter aufkam, und die Steinkohlenfeuerung, die zwar schon im 17. Jahrhundert begann, aber erst im Anfang des 19. Jahrhunderts allgemein wurde, die Ursache für die heutige ausgedehnte Benutzung aller Metalle und die bis ins kleinste entwickelte Metallindustrie.

3. Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Guertler, W., Metallographie. Ein ausführliches Lehr- und Handbuch der Konstitution und der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften der Metalle und metallischen Legierungen. Berlin 1921. — Ruer, R., Metallographie in elementarer Darstellung. Hamburg und Leipzig 1922. — Heyn, E. und O. Bauer, Metallographie. Kurze gemeinfaßliche Dar-

stellung der Lehre von den Metallen und ihren Legierungen unter besonderer Berücksichtigung der Metallmikroskopie. (Sammlg. Göschen) Berlin 1920. — Martens, A., Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau. 2. Teil von E. Heyn, Die technisch wichtigen Eigenschaften der Metalle und Legierungen. Berlin, 1912. — Tammann, G., Lehrbuch der Metallographie. Leipzig und Hamburg 1913. — Goerens, P., Einführung in die Metallographie. Halle 1915. — Deutsch, W., Metallphysik. Braunschweig 1916.

Die Metalle sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, mit Ausnahme des flüssigen Quecksilbers. Sie sind als kompakte Masse undurchsichtig, haben, besonders bei polierter Oberfläche, einen starken Glanz und reflektieren das Licht (Metallspiegel). Fein verteilt bilden sie dunkle Pulver, sonst schwankt die Farbe zwischen weiß und grau; Gold, Kupfer, Barium und Strontium zeigen Farben zwischen gelb, rot und braun.

Alle Metalle sind krystallisierbar. Sehr leicht krystallisieren z. B. Antimon, Wismut, Zink; bei anderen Metallen kommt das krystallinische Gefüge erst durch Ätzen zum Vorschein. Die meisten Metalle krystallisieren im regulären, Arsen, Antimon, Wismut aber im hexagonalen, Zinn im quadratischen System.

Das spezifische Gewicht der Metalle schwankt zwischen 0,59, dem spez. Gewicht des Lithiums, das somit das leichteste Metall ist, und 22,5, dem spez. Gewicht des schwersten Metalles, des Osmiums. Sehr leichte Metalle sind dann noch Kalium und Natrium, schwere Gold und Platin, während Eisen, Kupfer, Silber etwa in der Mitte stehen.

Die Metalle sind gute Leiter für Wärme und Elektrizität. Die Fähigkeit der Wärmeleitung ist sehr groß bei Kupfer und Silber, sehr gering bei Quecksilber und Wismut. Setzt man das Vermögen der Wärmeleitung des Silbers = 100, so ist das des Kupfers = 73,6, Eisen = 11,9, Gold = 53,2, Zink = 19,0 usw. Der beste Leiter für Elektrizität ist Silber.

Eine eigenartige physikalische Erscheinung, die Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften feinster Erz- und Metallteilchen durch Licht wurde in neuerer Zeit zur Aufbereitung von Erzen nutzbar gemacht. Man setzt die feinen Suspensionen in Gegenwart von durch das Licht veränderlichen Stoffen wie Äskulin, Chinin, organischen Säuren, Farbstoffen, Metallverbindungen usw. mit Wasser, Alkohol oder Kohlenwasserstoffen als Flüssigkeiten natürlichem oder künstlichem Licht aus, wodurch die Teilchen elektrisch geladen werden und durch Einwirkung von Magneten, Elektroosmose oder durch Sedimentierung leicht geschieden werden können. **(D. R. P. 323 836.)** Nach dem Zusatzpatent kann man den Zusatz lichtempfindlicher Stoffe unterlassen, wenn die Suspension z. B. von uranhaltigen oder Chromeisenerzen solche Stoffe schon enthalten. Als Lichtquelle zur Bestrahlung der Suspension eignen sich Quecksilberlampen oder auch natürliches oder anderes künstliches Licht, das man durch Spiegelung auf die schwebenden Teilchen wirft. **(D. R. P. 325 706.)**

Die Härte der Metalle ist sehr verschieden. Weich sind z. B. Blei, Zinn, Wismut; hart z. B. Kupfer und Platin, sehr hart Schmiede- und Gußeisen. Spröde, oft pulverisierbar sind die Metalle mit metalloidem Charakter, die stets krystallinisches Gefüge aufweisen: Arsen, Antimon, Wismut, Zinn. Manche Metalle dagegen sind sehr geschmeidig, vor allem bei höherer Temperatur. Die geschmeidigen Metalle sind hämmer-, walz- und ziehbar und werden bei dieser Bearbeitung dichter, härter, elastischer und zuletzt spröde. Über den harten und weichen Zustand der Metalle, hervorgerufen durch die kalte Bearbeitung bzw. das Erwärmen des Metalls berichtet **P. G. Beilby** in **Angew. Chem. 1911, 1319.**

Hämmer-, Walz- und Ziehbarkeit sind einander nicht proportional; so ist z. B. Blei sehr hämmerbar, weniger walzbar und schlecht ziehbar, während Platin schlecht hämmerbar, aber sehr gut ziehbar ist. Die Festigkeit ist der Härte ziemlich proportional. Geschmeidige Metalle lassen sich schweißen, so kann man Kaliumstücke schon mit der Hand zu einem Klumpen zusammendrücken; feinverteiltes Platin oder Kupfer gibt durch Druck wieder eine feste Masse; Eisen und Kupfer sind in der Hitze schweißbar.

Über die Veränderung der Metalle durch Kalt- oder Warmpressen, Schmieden, Walzen und überhaupt Reckverarbeitung berichtet **E. H. Schulz** in **Betrieb 2, 93.**

Der Einfluß geringer Begleitstoffmengen auf die Eigenschaften der Metalle kann bedeutend sein (vgl. Kap. **[308]**). Nach **C. Künzel** wird z. B. kupferhaltiges Nickel durch einen Chlorgehalt von 0,13—0,18% und Zink durch einen solchen von 0,2—0,3% vollständig unwalzbar, auch Eisen, das eine geringe Menge Chlor, z. B. infolge des Beizens mit Salzsäure, aufgenommen hat, wird kaltbrüchig. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 462.)**

Die Metalle sind alle schmelzbar, jedoch bei sehr verschiedenen Temperaturen. Den niedrigsten Schmelzpunkt hat Quecksilber mit —40°, Zink schmilzt bei 423°, Platin bei 1770° Chrom bei 2100°, Osmium bei 2500°. **[87].**

Eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der reinen Metalle findet sich als Resultat der neuesten Feststellungen von **W. Guertler** und **M. Pirani** in **Z. f. Metallkunde 11, 1.** (Ref. in **Zentralbl. 1919, III, 910.**)

In einigen Fällen filtriert man geschmolzene Metalle, um sie zu reinigen. So benutzte z. B. **Curter** ein aus verzinnten Eisenblechstreifen zusammengesetztes Filter, zum Reinigen von Zinn und erhielt zufriedenstellende Resultate, indem ein breiartiges Magma aus Eisen, Arsen, Kupfer und Zinn auf dem Filter zurückblieb, während fast chemisch reines Metall durchfiltrierte. **(Dingl. Journ. 215, 470.)** Vgl. **D. Ind.-Ztg. 1875, Nr. 37.**

Nach **D. R. P. 282 894** filtriert man die Metalle im feurigen Fluß durch 3 Schichten, von denen die unterste aus feingemahlenem Ton oder Feldspat, die mittlere aus gröber gemahlenem

Magnesit oder Feldspat mit Kalkstein und Kohle, und die oberste Schicht aus grob geschichtetem Sand besteht. In der Anordnung mit Magnesit wird dieser bei hoher Temperatur gelockert, Kohlensäure wird abgespalten und die flüssigen Metalle durchfließen die drei Filterschichten, während bei Verwendung von Feldspat mit Kalkstein und Kohle in der mittleren Schicht der Kalkstein Kohlensäure abgibt, der Feldspat unter dem Einflusse des gebildeten Calciumhydroxydes unter Verlust seiner eigenen Alkalien gelockert wird und diese Alkalien mit Kohle Alkalimetalle liefern, wodurch die in den Metallen noch gelösten Oxyde desoxydiert werden. In diesem von Oxyden befreitem Zustande passieren dann die Metalle das letzte Ton- oder Feldspatfilter und werden hier von allen Unreinigkeiten völlig befreit. Vgl. **[438.]**

Über die Durchsichtigkeit schmelzender Metalle, besonders flüssiger Aluminiumbronze, siehe **Mechan. Magazine 1867, 364** Vgl. **Journ. f. prakt. Chem. 102, 55.**

Alle Metalle lassen sich verdampfen. Es ist die Flüchtigkeit der Schmelzbarkeit proportional; so verdampft Quecksilber bei 360°, Zink bei etwa 1000°, Platin erst im elektrischen Ofen, also bei über 3000°.

4. Chemische Eigenschaften der Metalle allgemein.

Die Metallmoleküle sind einatomig, wie aus Bestimmungen der Dampfdichte und der Schmelzpunktserniedrigung hervorgeht; deshalb sind die Metalle meist reaktionsfähiger als die mehratomigen Metalloide.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert sich kein Metall an ganz trockener Luft. In feuchter Luft verändern sich bei gewöhnlicher Temperatur die sogenannten unedlen Metalle. Sie bedecken sich mit einer Oxydschicht, die meist das darunterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt, Eisen z. B. aber wird allmählich ganz zerfressen, es zerfällt in Oxyd. Beim Erhitzen nehmen alle Metalle in trockener Luft Sauerstoff auf, außer Gold, Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Silber. Sehr fein verteilte Metalle können sich an der Luft unter Feuererscheinung oxydieren. Die Oxyde der Leichtmetalle sind farblos, die der Schwermetalle zeigen charakteristische Färbungen.

Die Reduktion der Oxyde zu den Metallen erfolgt: bei den edlen Metallen allein durch Erhitzen mit Reduktionsmitteln, wie Kohle oder Wasserstoff, aber auch durch Erhitzen der Metalloxyde mit anderen Metallen, die starke Affinität zu Sauerstoff haben, wie Magnesium oder Aluminium (Goldschmidtsches Reduktionsverfahren).

Wasser wird von vielen Metallen zersetzt, wobei sich Metalloxyd bildet. Kalium und Natrium z. B. tun dies schon bei gewöhnlicher Temperatur und müssen deshalb in sauerstofffreien Flüssigkeiten aufbewahrt werden; andere Metalle zersetzen Wasser erst in der Hitze. Unter Bildung von Metallsalz wird Wasser von fast allen Metallen (Zink, Eisen) bei Anwesenheit geringer Mengen einer Säure zersetzt, einzelne Metalle (Aluminium) wirken auch auf Wasser ein, wenn eine Base vorhanden ist.

Mit Sauerstoff und Wasserstoff ergeben die meisten Metalle basische Hdyroxyde, aus denen durch Wasseraustritt Oxyde entstehen. Die Metalloxyde sind also die Anhydride dieser Basen, die mit Säuren Salze bilden. Manche Hydroxyde von Metallen verhalten sich gegen starke Säuren wie Basen, gegen starke Basen aber wie Säuren. Man nennt diese Metalle amphoter, z. B. Zink und Aluminium. Einzelne Metalle, wie Titan und Molybdän, geben mit Wasserstoff und Sauerstoff Säuren; Eisen, Chrom, Antimon, Zinn geben in niederer Oxydationsstufe Basen, in höherer Säuren.

Alle Metalle verbinden sich mit Schwefel und den Halogenen. Mit Stickstoff verbinden sich viele Metalle zu Nitriden, so Lithium schon bei gewöhnlicher Temperatur, Calcium, Barium, Magnesium bei Rotglut.

Wasserstoff wird von Kalium und Natrium z. B., auch von anderen Metallen unter Bildung von Hydriden gebunden. Palladium, Platin, Gold, Eisen absorbieren Wasserstoff in großen Mengen ohne ihren Charakter zu ändern. Messing (70 : 30) absorbiert, und zwar proportional der Größe der Oberfläche zwischen 500 und 900° beträchtliche Mengen Wasserstoffgas, das beim Abkühlen zurückgehalten wird, jedoch durch Behandlung mit einem neutralen Gas bei 600° zum großen Teil wieder entfernt werden kann. **(T. G. Bamford u. W. E. Ballard, Chem. Zentralbl. 1920, IV, 713.)**

Durch besonders hohes Absorptionsvermögen für Wasserstoff sind neben den Gold- vor allem die Silberlegierungen des Palladiums ausgezeichnet, wie Versuche ergaben, die **A. Sievers** zwischen 138° und 820° bei Wasserstoffdrucken von 1 Atm. und weniger ausführte. Diese Legierungen zeigen überdies ungewöhnliches elektrisches Verhalten. **(Z. f. anorg. Chem. 92, 329.)**

Th. Graham faßte das mit dem 800—900fachen Vol. Wasserstoff beladene Palladium als neues Metall mit bestimmten Eigenschaften auf und nannte es Hydrogenium. **(Dingl. Journ. 191, 210 u. 251.)**

Über die Absorption der Gase durch Metalle, siehe die ausführliche Arbeit von **W. Odling** in **Dingl. Journ. 188, 130.**

Kupfer, Silber, Gold, Eisen absorbieren in glühendem oder flüssigem Zustand kleine Mengen Kohlenoxyd. Kalium addiert bei 80° Kohlenoxyd zu Kohlenoxydkalium $(KCO)_6$. Allgemein entstehen Metallcarbonyle durch Überleiten von Kohlenoxyd über feinst verteilte, durch Zersetzung von Oxalaten darstellbare Metallpulver. Eisencarbonyl $Fe(CO)_4$ bildet bei 80° eine stark lichtbrechende leichtentzündliche gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 103° und der Dichte

1,47; Nickelcarbonyl bei 40° eine farblose, lichtbrechende, explosive Flüssigkeit vom Siedepunkt 43° und der Dichte 1,38. Eisencarbonyl läßt sich durch Erhitzen auf höhere Temperatur unter Abscheidung festen feinen Eisens spalten. Auf dieser Reaktion beruht die Aufarbeitung von Eisenschwamm **[390]** nach **Norw. Pat. 31 047.** Man mahlt ihn bei 100° unter gleichzeitigem Überleiten von Kohlenoxydgas und erhitzt das Produkt dann zur Gewinnung des festen dichten Eisens weiter.

Die Verbindungen der Metalle mit Bor, Silicium und Kohlenstoff (die Boride, Silicide und Carbide) halten selbst der Temperatur des elektrischen Ofens stand. Die Carbide werden meist durch Wasser zersetzt, z. B.: Kalium-, Lithium-, Calcium-, Barium-, Strontium-, Magnesium-, Aluminiumcarbid. Calciumcarbid ergibt durch Zersetzung mit Wasser Acetylengas, Aluminiumcarbid Methan.

Über Mangancarbide und Nickelcarbide, hergestellt zwischen 600 und 900° in reinem Methan mit über 20% Kohlenstoff und im Gemisch gleicher Volumen Wasserstoff und Methan mit bis zu 15% Kohlenstoff, siehe **S. Hilpert** und **J. Paumescu, Ber. 46, 3479.** Nickelcarbid ist äußerst unbeständig, während Eisencarbid bei raschem Abschrecken bis zu 90% erhalten bleibt und Mangancarbid beim Abkühlen seiner Lösung überhaupt keinen sichtbaren Zerfall erleidet. Urancarbid und Lithiumcarbid C_3U_2 bzw. C_2Li_2 erhielt **Moissan** durch Erhitzen von Uranoxyd bzw. Lithiumcarbonat mit Kohle im elektrischen Schmelzofen. **(O. Ruff** und **E. Gersten, Ber. 46, 400.)**

Die Darstellung von Flußcarbiden in Tiegelöfen unter Verwendung von Lichtbogenerhitzung zur Bildung des Produktes und der Widerstanderhitzung um sie dünnflüssig zu schmelzen ist in **D. R. P. 186 879** zugleich mit der Apparateanordnung beschrieben.

Die Metallsilicide, besonders der Schwermetalle, finden wegen ihrer Härte und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren vielfache Anwendung, so das Eisensilicid als Flußmittel in der Kunstgießerei, als Elektrodenmaterial und zur Herstellung von Abdampfschalen. Das Calciumsilicid, das beim Zersetzen mit Säuren nicht Kieselsäure, sondern wasserstoffreicheVerbindungen des Siliciums gibt, dient zur Fixierung des Luftstickstoffes, den es in der Hitze aufnimmt und bei der Zerstörung mit Wasser als Ammoniak wieder abgibt. **(O. Hönigschmid, Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 792.)** Vgl. **Österr. Chem.-Ztg. 1909, 6** und des Verfassers Werk: Carbide und Silicide, Halle 1914. — Siehe auch die einzelnen Metalle.

5. Verhalten der Metalle gegen Säuren, Alkalien, Salze, Wasser, Sprit usw. — Metallreagens.

Über die Einwirkung verschiedener Lösungen auf Metalle siehe die ausgedehnten Versuche von **A. Wagner,** über die in **Pharm. Zentralh. 1876, 107 u. 117** referiert ist.

Über die chemische Angreifbarkeit der Metalle berichtet **W. J. Müller** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1217.**

Man spricht allgemein von der Löslichkeit der Metalle in Säuren, Basen, Salzlösungen usw., obwohl dies genau genommen nicht zutrifft. Die Metalle sind als solche nicht löslich, sie gehen bei der Lösung mit dem Lösungsmittel stets Verbindungen ein, so daß in der Lösung ein Oxyd oder ein Salz vorhanden ist. Wohl aber treten fast alle Metalle in Form von kolloiden Lösungen auf.

Ein Beweis, daß sich Metalle als solche nicht in Säuren lösen, ist z. B. darin zu erblicken, daß man dann, wenn man durch Zufuhr von Wasserstoff die Oxydation des Eisens verhindert, keine Lösung des Metalles in Salzsäure zu erzielen vermag.

Die Löslichkeit der Metalle in Säuren und Basen ist sehr verschieden. Während viele Metalle, wie z. B. Zink, Aluminium, Eisen, sich in verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oder wenigstens beim Erhitzen lösen, werden Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium von keiner Säure angegriffen, und nur von Königswasser, das ist eine Mischung von 3 Tl. Salzsäure und 1 Tl. Salpetersäure, gelöst. Die amphoteren Metalle, wie Zink und Aluminium lösen sich nicht nur in Säuren, sondern auch in Kali- und Natronlauge. Schmiedeeisen löst sich im Gegensatz zu Gußeisen beträchtlich in heißen starken Alkalilaugen; es kann durch Verdünnung der Lauge zum Teil ausgeschieden werden. Silber und Quecksilber z. B. sind in verdünnter Schwefelsäure und selbst in konzentrierter Salzsäure unlöslich, lösen sich jedoch in verdünnter Salpetersäure schon in der Kälte; Chrom dagegen löst sich in Salz- und Schwefelsäure, ist aber selbst in kochender Salpetersäure unlöslich. Bei der Lösung der Metalle in Säure entsteht meist das der Säure entsprechende Metallsalz, manche Metalle aber, wie Osmium, Arsen, Antimon werden zu Oxyden gelöst. Bei der Lösung in Salzsäure entwickelt sich aus der Säure Wasserstoff; beim Lösen in Schwefelsäure wird, je nach dem Konzentrations- und Wärmegrad, Wasserstoff und Schwefeldioxyd frei; die Lösung in Salpetersäure erfolgt, je nach Konzentrations- und Wärmegrad, unter Bildung von Reaktionsprodukten zwischen Wasserstoff, Ammoniak und den Oxyden des Stickstoffs: Stickoxydul, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd. Viele Metalle, wie Gold und Silber, sind in Cyankalium löslich.

Kupfer wird von kalter verdünnter Salzsäure stärker angegriffen als von den untereinander gleichwirkenden Säuren des Schwefels und Salpeters. Aluminium ist gegen den Angriff verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure relativ beständig, Blei wird von Salzsäure viel rascher gelöst als von Schwefelsäure, Zinn löst sich in Natronlauge und in Sodalösung, nicht aber in Ammoniak. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 151.)**

Die Verwandtschaft der Metalle zu den Halogenen ist groß. So gewinnt man z. B. die Halogenmetalle (Eisenchlorid) nach **D. R. P. 83 267** in der Weise, daß man das nebelförmig versprühte geschmolzene Metall dem Halogengas in besonderer Apparatur entgegenführt.

Über das Verhalten verschiedener Metalle (Kupfer, Silber, Quecksilber, Wismut und Legierungen von Kupfer und Zink) gegen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,108, siehe **J. H. Stansbie, J. Soc. Chem. Ind. 32, 1135.**

Über das Verhalten einiger Metalle zu wasserstoffsuperoxydhaltigen Säuren und die Möglichkeit, das Wasserstoffsuperoxyd in der Technik bei Metalltrennungen anzuwenden, siehe **E. Salkowski, Chem.-Ztg 40, 448.**

Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Metalle bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und die auffallende Erscheinung, daß Edelmetalle (Platin und Gold) sowie Quecksilber stark angegriffen werden, während Silber, Zink und Cadmium selbst bei 300° keine Schädigung erleiden, siehe **H. B. North,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 129.**

Zink und Blei werden von destilliertem, also salzfreiem Wasser, Blei besonders bei Anwesenheit von Kohlensäure, sehr stark, durch Leitungswasser kaum angegriffen, da in letzterem Fall in kurzer Zeit eine Schutzhaut entsteht, die die Lösung des Metalles verhindert. Salzlösungen sind je nach ihrer Art, aber auch im Zusammenhang mit ihrer Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit von verschiedenem Einfluß auf die beiden Metalle. Zink wird von Gipsmörtel stark, von Kalkmörtel nur schwach angegriffen, das Umgekehrte ist beim Blei der Fall, so daß Bleirohre in Kalk-, Kalksand- oder Zementkalksandmörtel nicht zu verlegen sind, während Zinkrohre nicht in Gips- oder Gipssandmörtel eingebettet werden sollen. Jedenfalls ist bei der Verlegung der Rohre auf dauernde schnelle Trockenlegung und dauernde Trockenhaltung der mit den Metallen in Berührung stehenden Mörtelschichten das Hauptaugenmerk zu richten. **(O. Bauer u. E. Wetzel, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1916, 333.)**

Über das Verhalten einiger Metalle, besonders des 30proz. Nickelstahles, im Seewasser berichtet **Diegel** in **Stahl u. Eisen 1904, 567** u. **629.**

Interessant sind die genauen Versuche, die von **Crace-Calvert** und **Johnson, (Dingl. Journ. 180, 301)** ausgeführt wurden, um die Wirkung des Seewassers auf einige Metalle festzustellen. Die Reihe der Zerstörbarkeit der einzelnen Metalle geht von dem empfindlichsten Metall, dem Stahl, über Eisen, Kupfer, Zink und Zinn zum Blei, das kaum angegriffen wird. Auch die Legierungen, die Blei und Eisen neben Kupfer und Zink enthalten, werden bedeutend weniger angegriffen als die reinen Kupfer-Zink- und Kupfer-Zink-Zinnlegierungen.

Über die im denaturierten Spiritus enthaltenen, Eisen und andere Metalle angreifenden Stoffe siehe **G. Heinzelmann, Zeitschr. f. Spir.-Ind. 1905, 368.** Vor allem sollen die im Holzgeiste enthaltenen Ester die Zerstörung der Metalle bewirken.

Als Lösungsmittel für Metalle lassen sich nach **A. P. 884 705** die Hydroxyl-, Carboxyl- und Aldehydverbindungen des Benzols, Naphthalins, Anthracens usw. verwenden. **[340]**

Ein wenig bekanntes aber auch schwierig zu handhabendes Reagens auf Metalle bildet die schneeweiß-milchige Trübung, die man erhält, wenn man eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff durch ein Asbestfilter in Wasser filtriert. Kupferlösungen werden braunrot, Silberlösungen schwarz, Quecksilberlösungen braungelb, Gold violett gefällt. 5 ccm einer Lösung, die $^1/_{300}$ mg Kupfervitriol im Kubikzentimeter enthält, geben noch eine deutliche Reaktion; die Silberreaktion ist schärfer als die mit Chloriden. **(W. Schmidt, D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 14.)**

6. Verwendung und Verarbeitung der Metalle.

Die Metalle sind von allen Stoffen, welche zu menschlichen Gebrauchsgegenständen benutzt werden, die wichtigsten, da sie zu vielseitiger Verwendung fähig sind. Sie dienen zur Herstellung von Gefäßen zur Bereitung und Aufbewahrung der menschlichen Nahrung, zu Waffen, zu Schmuckgegenständen, zum Häuserbau, werden zu Werkzeugen und Maschinen von der kleinsten Nähnadel bis zum Pflug und zu der kompliziertesten Lokomotive verarbeitet, sie bilden die Hauptbestandteile unserer Verkehrsmittel: Eisenbahn, Automobil, Dampfschiff, Telegraph, Telephon. Ihre vielseitige Verwendungsmöglichkeit beruht auf den in den vorstehenden Kapiteln hervorgehobenen Eigenschaften. Sie können geschmolzen, gegossen, geschmiedet, geschweißt, gehämmert, zu den dünnsten Blechen gewalzt, zu den feinsten Drähten ausgedehnt, zu papierdünnen Blättern gepreßt, aber auch zu den größten, schwersten Massen zusammengeballt werden, undurchlässig für die stärksten Waffen und widerstandsfähig für gewaltigen Druck. Unter den Metallen finden sich Stoffe, die von Witterungseinflüssen unabhängig sind, von Säuren nicht angegriffen werden, die Wärme und Elektrizität besser als alle anderen Stoffe leiten. Viele dieser wichtigen Eigenschaften hat der Mensch noch durch geeignete Legierung zu steigern verstanden.

Am meisten verwendet werden: Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei, Nickel, Platin, Aluminium; weniger und meist zu Legierungen: Mangan, Wolfram, Quecksilber, Cadmium, Arsen, Antimon, Wismut, Chrom, Iridium, Magnesium usw. Daß manche Metalle verhältnismäßig wenig benutzt werden, hängt nicht nur von ihren Eigenschaften ab, sondern auch von ihrem seltenen Vorkommen und ihrem hohen Preis. Vgl. **L. Hertel,** Preisentwicklung der unedlen Metalle seit 1850. (Diss.) 1911.

Deutschland erzeugte 1912: Blei 165 000 t, Kupfer 39 600 t, Zink 271 064 t, Silber 174,1 t, Nickel 5000 t, Aluminium (mit Österreich-Ungarn und Schweiz) 12 000 t, und verbrauchte in demselben Jahre, ebenfalls nach Schätzungen: Blei 220 500 t, Kupfer 232 700 t, Zink 225 800 t, Zinn 21 700 t. **(Glückauf 49, 1527.)**

Erzeugung von Hütten- und Edelmetallen.

	1891—1900		1901—1910		1910—1920	
	1000 t	% der Gesamtmenge	1000 t	% der Gesamtmenge	1000 t	% der Gesamtmenge
Blei	705	2,14	987	1,79	1 112	1,60
Kupfer	383	1,16	697	1,26	1 139	1,64
Zink	422	1,28	665	1,20	875	1,26
Zinn	72	0,22	103	0,19	126	0,18
Aluminium	3	0,01	17	0,03	111	0,16
Silber	5,04	0,02	5,68	0,01	5,91	0,01
Gold	0,32		0,57		0,64	
Eisen	31 400	95,18	52 800	95,52	66 200	95,16
Summa	32 990,36	100,00	55 275,25	100,00	69 569,55	100,00

Eingehende Darlegungen des Metallweltverbrauchs (Al, Pb, Cu, Zn, Sn) mit zahlreichen graphischen Figuren und ins einzelne gehenden Tabellen finden sich in **Glückauf 1922, 592 ff.**

7. Literatur über Metallurgie. Erzaufbereitung allgemein.

Sachs, A., Die Erze, ihre Lagerstätten und hüttentechnische Verwertung. Leipzig und Wien 1905. — Stölzel, C., Die Metallurgie. Braunschweig 1885. — Neumann, B., Lehrbuch der Metallurgie. 1912. — Schnabel, C., Handbuch der Metallhüttenkunde. Berlin 1894—1904. — Schenner, H. und F. Jüngst, Lehrbuch der Erz- und Steinkohlenaufbereitung. Stuttgart 1913. — Paraotovic, J. P., Sammlung deutscher Reichspatente zur Aufarbeitung von Erzen und Brennstoffen. Berlin, Selbstverlag, 1902. — Buchner, G., Hilfsbuch für Metalltechniker. 1916. — Geitz, Metallurgie. (Sammlg. Göschen.) — Neuß, O., Beiträge zur Metallurgie. Dresden 1922. — Kirschner, L., Grundriß der Erzaufbereitung. Leipzig u, Wien 1906. — Borchers, W. und Franke, R. Metallhüttenbetriebe. Halle 1915. — Borchers, W., Elektrometallurgie und die Gewinnung der Metalle unter Vermittlung des elektrischen Stromes. Leipzig 1902. — Neuburger, A., Handbuch der praktischen Elektrometallurgie. München und Berlin 1907. — Croy, K., Hilfsbuch für den Bergingenieur im Laboratorium. Wien und Leipzig 1921. — Fraenkel, W., Leitfaden der Metallurgie. Leipzig 1922.

Über die Elektrometallurgie der weniger häufigen Metalle in den Jahren 1906—1915 berichtet F. Peters in einer Aufsatzfolge in **Glückauf 52, 705 ff.**

Die Aufbereitung der Erze ist ein Veredelungsverfahren, das zum Teil die Scheidung verwachsener Mineralien von der Gangart, zum Teil eine Anreicherung armer Erze bezweckt, die sonst den Hüttenprozessen nicht zugänglich wären. Am häufigsten findet die Aufbereitung bei Eisen-, Zink- und Zink-Bleimischerzen Anwendung. Der ältesten Methode der nassen Aufbereitung schloß sich später das magnetische Verfahren und neuerdings das Flotations- oder Schwebeverfahren an, unter denen die Elmore-Vakuum-Ölmethode eine der vollkommensten ist.

Die Erzaufbereitung geht dem Darstellungsprozeß der Metalle vorauf. Auf der Grube wird das „Haufwerk" gewonnen. Von diesem werden die „Stufferze" getrennt, sie sind reich genug zur direkten Verhüttung, während die übrigen Erze durch Aufbereitung angereichert werden.

Für die Hauptverfahren der Erzaufbereitung ist in erster Linie ihre allgemeine physikalische Beschaffenheit (spez. Gewicht, Struktur, Härte, Reinheit bzw. Verwachsung) von Bedeutung, dann kommen in zweiter Linie die chemischen Eigenschaften und schließlich zuletzt die mineralogische Ordnung der Erze. In **Metall u. Erz 11, 185 u. 242** erörtert **W. J. Bartsch** die geeignetsten Aufbereitungsmethoden, die Handscheidung, die heute hauptsächlich durchgeführte naßmechanische Aufbereitung, die elektromagnetische Aufbereitung, die Schwimmverfahren, die elektrostatische Scheidung, die Amalgamations- und Laugeverfahren, die nur für sehr reichhaltige, wertvolle Komplexerze in Frage kommenden vereinten mechanisch-metallurgischen Verfahren und die nur für kleinere Leistungen verwendeten langsam arbeitenden Reibungsmethoden.

Der erste Prozeß der Aufbereitung ist die Zerkleinerung der Erze, „Aufschließen" genannt. Je nach der Beschaffenheit der Erze und der Art der Metallgewinnung wird das Erz nur grob zerkleinert durch Steinbrecher, Poch- und Walzwerke oder fein in Mühlen und Kollergängen. Dann folgt die Klassierung, d. h. die Trennung der Erzteile nach der Korngröße, sie geschieht auf Rosten, Sieben, Siebtrommeln. Nun folgt die eigentliche Aufbereitung, die Sortierung. Bei der Trockensortierung oder Handscheidung werden die einzelnen Erze untereinander und von der Gangart von den Arbeitern mit der Hand nach Farbe, Glanz, kristallinischem Gefüge usw. ausgelesen, als Werkzeuge dienen dabei Fäustel und Scheidehammer. Die naß-mechanische Sortierung beruht auf dem verschiedenen spez. Gewicht der Erzteilchen und umfaßt die Setz- und die Herdarbeit. Bei der Setzarbeit wird das Setzgut auf einem feinlöcherigen Siebe ausgebreitet, von unten her wird nun mehrmals Wasser durch das Sieb getrieben, das Setzgut wird hochgehoben und ordnet sich beim Niederfallen, so daß die spezifisch schweren Teile sich unten ansammeln, während die leichteren darüber lagern. Auf den Herden wird der Erzbrei auf einer schräg geneigten Fläche, die in Stoß- oder Schüttelbewegung ist, von Wasser berieselt. Die magnetische Aufbereitung beruht darauf, daß viele Erze vom Magneten in einem magnetischen Feld angezogen werden, sie sind paramagnetisch, wie Eisen, Kobalt, Nickel,

Platin, Chrom, Mangan und viele ihrer Verbindungen, während andere nicht angezogen werden, diamagnetisch sind, z. B. Zink, Wismut, Kupfer, Blei, Silber usw. Da Sauerstoff paramagnetisch und Schwefel diamagnetisch ist, wird die Magnetisierbarkeit durch Rösten erhöht. Bei der elektrostatischen Sortierung werden gute und schlechtere Leiter auf einer elektrisch geladenen, geneigten Platte dadurch getrennt, daß die besseren Leiter schneller geladen und eher von der Platte abgestoßen werden als die schlechteren. Die Amalgamation wird bei Gold- und Silbererzen, die das Metall gediegen enthalten, benutzt. Die Gold- und Silberteilchen werden vom Quecksilber aufgenommen, die leichte Gangart aber schwimmt obenauf. Das gewonnene Amalgam wird zur Beseitigung des Quecksilbers destilliert. Die neuesten Aufbereitungsmethoden sind die verschiedenen Schwimm- oder Flotationsverfahren.

Zur Vorbereitung von Suspensionen für die Aufbereitung versetzt man sie nach einem eigenartigen Verfahren mit unter dem Licht veränderlichen Stoffen, wie verschiedenen Metallverbindungen des Urans, Chroms, Silbers usw. oder mit organischen fluorescierenden Farbstoffen, wie Äsculin oder Chinin in wässerigen oder organischen Lösungsmitteln, läßt dann das Licht einwirken und nimmt schließlich die Aufbereitung durch Sedimentierung, magnetische, elektroosmotische Scheidung usw. vor. **(D. R. P. 323 836.)**

8. Chemische Erzflotationstoffe, Literatur und Allgemeines. Öl- und Schaumverfahren.

Vageler, P., Die Schwimmaufbereitung der Erze. Dresden und Leipzig 1921.

Eine ausführliche Abhandlung von **B. Simmersbach** über die Aufbereitung von Erzen nach dem Schwimmverfahren findet sich in **Chem.-Ztg. 1921, 357 ff.** Vgl. dazu **ebd. S. 478** die ergänzenden Angaben von **E. Ryschkewitsch.**

Zur Theorie der Erztrennung nach dem Schwimmverfahren und die Kapillaritätserscheinungen als die Ursache seiner Wirkung, siehe **S. Valentiner, Metall u. Erz 11, 455.**

Über die Theorie der Flotation berichtete **I. Traube** auf der **Versamml. d. Ges. d. Metallhütten- u. Bergleute, Frankfurt a. Main 1921.**

Die Beziehungen zwischen Schwimmaufbereitung und Kolloidchemie erörtert **Vageler, Chem.-Ztg. 1920, 160.**

Eine übersichtliche Arbeit über die Schwimmverfahren nach dem Prinzip des Auftriebes einerseits und der Oberflächenspannung andererseits, ihre theoretischen Grundlagen, die verwendeten Apparate, Betriebsweisen nebst Berechnungen der Anlagen und Betriebskosten und einem Literaturverzeichnis publiziert **L. Herwegen** in **Glückauf 48, 1185 u. 1231.**

Mitteilungen über praktische Ergebnisse der Erzflotation in Deutschland bringt **A. Macco** in **Chem.-Ztg. 1920, 500.**

Über die Methoden der Schwimmverfahren in der Erzaufbereitung, besonders vom historischen Standpunkt, berichtet **M. Moldenhauer** in **Metallurgie 9, 72.**

In- und ausländische Patente, das Emulsionsschwimmverfahren betreffend, sind zumeist im Besitz der Minerals Separation Ltd. in London.

Unter Schwimm- oder Flotationsverfahren versteht man die Arten der Aufbereitung, bei denen die Scheidung der Mineralien durch das verschieden starke Schwimmvermögen der Mineralteilchen erfolgt.

Man kennt zwei große Gruppen der Flotationsverfahren zur Scheidung des Haltigen vom Unhaltigen der Erze, und zwar jene, die auf der Oberflächenwirkung eines Öles beruhen, und jene, die mit Gasen arbeiten, wobei die Eigenschaft der Gase ausgenützt wird, blanke Erzteilchen nicht, wohl aber taube Gesteinspartien zu umhüllen.

Das Schwimmvermögen ist gut bei Erzen mit muscheliger Bruchfläche, dagegen schlecht bei solchen mit splitterigem Bruch, da dann die feinen Flüssigkeitshäutchen zerrissen werden. So eignet sich z. B. Galmei schlecht zur Flotation, da er weder metallisch glänzende Oberfläche, noch muschligen Bruch besitzt. Einem Mineral kann die Schwimmfähigkeit genommen werden durch Sulfatisierung oder Oxydation. Dies kommt in Betracht bei der Scheidung zweier gleichschwimmender Mineralien, z. B. Bleiglanz und Zinkblende. Die einzelnen Flotationsverfahren beruhen:

1. auf dem eigenen Auftrieb der Mineralien in Flüssigkeiten höheren spez. Gewichtes (Lösungen von Alkalien usw.), Verfahren von **Humboldt,** z. B. für Quarz und Diamant, Pyrit und Zinkblende;
2. auf der Erhöhung des Auftriebes der Mineralien durch adhärierende Gase. Die Gase werden entweder aus den Erzen selbst erzeugt, z. B. Schwefelwasserstoff durch Schwefelsäure beim Verfahren **Potter** oder durch Natriumbisulfat **(Delprat)** oder es werden fremde Gase benutzt;
3. auf der Adhäsion zu Ölen, wobei die Erzkörner mit Öl gemischt in Wasser gebracht werden, so daß die Mineralteilchen schwimmen oder mit Wasser befeuchtet in dünner Schicht über eine geölte Fläche bewegt werden, so daß die Metallteilchen an der Fläche haften bleiben und mechanisch entfernt werden können (Verfahren von **Haultain, Stovel** und **D. Wolf**).

Dadurch, daß man den aufzubereitenden, fein zerkleinerten Erzen oder Gesteinen die Kohlenwasserstoffe, Öle oder Fette in Dampfform zuführt, spart man nach vorliegendem Verfahren bedeutende Mengen des organischen Mittels und erzielt denselben

Effekt der Scheidung der Einzelteile des Erzgemisches nach ihrem spezifischen Gewicht. (**D. R. P. 241 950.**) Vgl. **D. R. P. 294 519:** Auspressen des Öles mit Dampf oder Druckluft und einer großen Luftmenge in das in Wasser aufgeschwemmte Erz in einer besonderen Vorrichtung.

Nach **D. R. P. 266 651** verwendet man einerseits Schrot, der sich leicht mit Öl überzieht, und Quarz, der diese Bindeflüssigkeit nicht annimmt, und überzieht so gewisse Erzbestandteile mit einer öligen Schicht;

4. auf der durch Adhäsion zu Ölen und Gasen bewirkten Erhöhung des Auftriebes. Man erzeugt z. B. durch Zusatz von Säure zu dem Erz-Öl-Carbonatgemisch Kohlensäure oder bläst Luft ein (**Leuschner**, Grube Friedrichsegen);
5. auf der Adhäsion zu Ölen und der Erhöhung des Auftriebes im luftverdünnten Raum;
6. auf der Oberflächenspannung einer glatten Flüssigkeitsoberfläche. Die Verfahren **Brackels** und **Jeffrey** verwenden z. B. bei Kupfererzen und Edelmetallen nur Wasser;
7. auf der Oberflächenspannung von Emulsionsschäumen. Es wird dabei ein geeignetes Gemisch von Wasser, Kohlenwasserstoffen (Ölen) und etwas Säure oder Lauge oder Seife stark gerührt, so daß Schaum entsteht: Verfahren von **Cattermoll** und Verfahren der Minerals Separation Ltd. in London;
8. auf der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der Metall- und Gangartteilchen in die unter der Schaumschicht befindliche Flüssigkeit fallen, wenn Mineralkörner trocken in eine Schaumschicht gebracht werden.

Die mit einigen typischen Mineralien ausgeführten Fallversuche durch eine ruhende bzw. bewegte Schaumschicht ergaben folgende Resultate: Bei dem gleichen Mineral durchdringen gleich große Körner den Schaum schneller, wenn sie vorher benetzt wurden, und sie sinken um so langsamer durch, je kleiner sie sind. Rauhe, flache, spezifisch schwere Mineralien durchdringen den Schaum schneller als glatte, scharfkantige oder runde bzw. spezifisch leichte Mineralien. Von Einfluß ist ferner die chemische Konstitution des Minerales in Hinblick auf die Benetzbarkeit des Kornes, ebenso wie naturgemäß die Geschwindigkeit, also die Fallhöhe, mit der das Korn auf die Schaumschicht auffällt, von Bedeutung ist. (**Jaffé, Metall u. Erz 10, 315.**)

In dem zugehörigen **D. R. P. 255 531** sind die Abänderungen des Verfahrens im Hinblick auf die Möglichkeit, den auf der ruhenden Flüssigkeit schwimmenden Schaum zu bewegen, oder Flüssigkeit und Schaum in gleicher oder verschiedener Richtung in Bewegung zu halten, beschrieben. Die Verwendungsmöglichkeit des neuen Verfahrens wird von der Prüfung dieses neuen Aufbereitungsprinzipes in großem Maßstabe abhängen. Vgl. **D. R. P. 269 651.**

In **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 62, 473, 510, 544** beschreibt **A. E. Liwehr** ausführlich diese verschiedenen Erzscheidungsverfahren mit Angabe der nötigen Apparate und ihrer Bezugsquellen.

Eine Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen nach dem Schaumschwimmverfahren ist z. B. in **D. R. P. 326 405** beschrieben.

9. Flotations- und Schaumbildungsöle und Zusätze.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Flotationsöle aus den verschiedenen Ölen der Steinkohlenteer-, Erdöl- und Holzöldestillation von **O. C. Ralston** findet sich in **Metallurg. Chem. Eng. 1916, 712.**

Von den bei der Flotation verwendeten Ölen hat sich in Amerika am besten das aus der Pechkiefer gewonnene Öl, in Australien Eucalyptusöl bewährt. Diese vegetabilischen Öle oder Terpentine, auch Holzteer und Kreosot, wirken am besten bei Bleiglanz und zinkeisenhaltigem Material, während Mineralöle sich in erster Linie für Kupfererze eignen. **R. J. Anderson** teilt die Flotationsöle ein in schaumbildende und sammelnde, und zählt zu den ersteren die genannten vegetabilischen, ferner verschiedene ätherische, aber auch Kreosot- und gewisse Erdölfraktionsöle, während die vor allem für sulfidische Mineralien in Betracht kommenden Öle zumeist aus dem rohen Erdöl und aus dem Steinkohlenteer stammen. Zur Verbesserung oder Ergänzung der Ölwirkung verwendet man eine größere Zahl anderer Reagenzien, zu denen Schwefelsäure, Bisulfate, Thiosulfate und Sulfite, ferner Bichromate, Permanganate und Alkalichloride und schließlich Wein- und Citronensäure und ihre Salze zählen. Im übrigen ist die Flotation abhängig von der Gasabsorption, d. h. das zu konzentrierende Material muß genügende Gasmengen okkludieren, um eine Benetzung durch die Flotationsflüssigkeit zu verhindern. Wenn der Stoff benetzt ist, so sinkt er, und dementsprechend erklären sich auch die erfahrungsgemäß beim Absetzen und Filtrieren sehr feiner Schlämme häufig auftretenden Schwierigkeiten nicht immer durch kolloide Verhältnisse, sondern sie hängen auch häufig mit dem Luftgehalt der Flüssigkeit zusammen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 276,** vgl. ebd. **C. Terry du Rell.**)

Die Flotationsöle wirken in verschiedenem Sinne und werden je nachdem, ob sie die Erzteilchen dünn umhüllen, Öler, bzw. wenn sie den die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzenden Schaum erzeugen, Schäumer genannt. Das Grundprinzip ihrer Wirkungsfähigkeit ist die Vermeidung der Emulsionsbildung, da ein emulgiertes Öl für vorliegenden Zweck unwirksam ist. Es ist vorteilhafter, dem Erzpulver zuerst den Öler zuzusetzen, und wenn die Umhüllung der Teilchen vollzogen ist, den Schäumer nachfolgen zu lassen, statt die Öle gleich von vornherein zu mischen, und ebenso empfiehlt sich Zusatz einer Säure, da besonders Schwefelsäure etwa entstandene Emulsionen wieder zerstört. Nach Ansicht von **H. J. Stander** werden bei der Flotation die Sulfidteilchen positiv, die Quarzteilchen negativ elektrisch geladen.

Neuerdings wird besonders das Salbeiöl, das mit dem australischen Eucalyptusöl gewisse Ähnlichkeit besitzt, als Flotationsöl vorgeschlagen, doch ergaben von **G. H. Clevenger** ausgeführte Versuche die Verwendbarkeit auch einer bestimmten Teerölfraktion zur Trennung von Zink-, Quecksilber-, Blei-, Gold- und Silbererzen. Hervorhebenswert ist, daß Fichtenteer, im Gegensatz zum Steinkohlenteer, den Eintritt der Kolloide in den Schaum veranlaßt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 129.)**

Zur Flotation Metall enthaltender Erze vermischt man das mit Erdöl oder Terpentinöl allein oder im Gemisch von Kohlenwasserstoffen befeuchtete Erzpulver mit Rüböl, wodurchdie Metallteilchen an die Oberfläche des Breies gebracht werden. **(D. R. P. 82 722.)**

Zur Erzaufbereitung nach dem Schwimmverfahren setzt man der öligen Flüssigkeit, die tierische, pflanzliche oder Mineralöle, auch Kreosot, Fettsäuren oder Seifen enthalten kann, eine Metallverbindung zu, mit der das betreffende Öl eine in Wasser und Alkalien unlösliche, klebrige Verbindung bildet, die an den metallischen Erzteilchen besser haftet und die Emulgierfähigkeit des Öles vernichtet. Da auch Oxyde und Carbonate durch Wasser aus der öligen Flüssigkeit nicht ausgewaschen werden, wird das spezifische Gewicht der Flüssigkeit durch Zusatz von Oxyden erhöht. Zweckmässig wählt man, um folgend magnetisch scheiden zu können, magnetische Oxyde. **(D. R. P. 229 672.)**

Zur Flotation von Zinn- und Wolframerzen verwendet man als Schwimmittel sulfonierte Fett- oder Harzsäuren, die man in Fettsäureestern, z. B. in Amylacetat löst. **(E. P. 159 025/1920.)**

Über die Verwendung verschiedener, sonst unverwendbarer Nebenprodukte der Holzdestillation als Ersatz der teuren Öle für die Erzflotation in saurem, alkalischem und neutralem Medium berichten **R. C. Palmer, G. L. Allen** und **O. C. Ralston** in **Bull. Am. Min. Eng. 1916, 1387.**

Über die Eignung eines orangefarbigen Fichtenöles vom spez. Gewicht 0,945 zur Anwendung bei der Flotation der Erze siehe **C. F. Sherwood, Eng. Min. Journ. 101, 21.** Die Flotation mit einem Ölgemisch aus 15% Fichtenöl, 25% Kohlenteerkreosot und 10% Kohlenteer bildet z. B. die einzige wirtschaftliche Methode zur Gewinnung des Silbers aus Kobalterzen, die in den Konzentrationsverfahren nach dem spezifischen Gewicht nicht auf Silber verarbeitet werden können.

Besonders günstig wirkende Flotationsmittel erhält man, wenn man den Ölen Hartholzteerpech oder besser noch den Teer selbst, der eine Kombination von Pech und flüchtigen Ölen darstellt, zusetzt. Dabei werden die Eigenschaften des Teeres für den vorliegenden Zweck in keiner Weise ungünstig verändert, wenn man ihm die das Ausgangsmaterial für das Kreosot bildenden alkalilöslichen Substanzen vor seiner Verwendung als Flotationsmaterial entzieht. **(L. F. Hawley** und **O. C. Ralston, Zentralbl. 1919, IV, 606.)**

Nach **E. P. 170 944** dient mit verdünnter Ätznatronlauge erhitzter Generatorgasteer als Schwimmittel beim Schaumschwimmverfahren.

Auch eine Lösung von 1-Naphthol (nicht Naphthylamin) in rohem Xylidin im Verhältnis von 60 : 40 unter Zusatz von etwas Kalk erwies sich als vorteilhafte Flotationsmischung. **(E. H. Robie, Zentralbl. 1920, II, 667.)**

Nach **Norw. P. 32 941** setzt man dem durch Flotation aufzubereitenden Erze vorher geringe Mengen 1-Naphthylamin zu.

Zur Aufbereitung von oxyd- oder carbonathaltigen Erzen nach dem Schwimmverfahren mit oder ohne Zusatz von Öl benützt man die neue, zunächst nicht erklärbare Beobachtung, daß diese Erze eine besonders gute Schwimmfähigkeit erhalten, wenn man sie mit Lösungen des Anilins oder seiner Homologen in Berührung bringt. **(D. R. P. 272 919.)**

Auch das Xylidin eignet sich allein oder mit anderen flotationsfördernden Stoffen zu dieser Art der Erzkonzentration. **(Norw. P. 32 591.)**

Zum Konzentrieren von Erzen nach dem Schaumverfahren setzt man dem Wasser geringe Mengen Eucalyptusöl zu, das gegenüber den bisher verwendeten anderen Ölen oder Amylalkoholen auch in kaltem Wasser ohne Anwendung von Schwefelsäure wirksam ist. Wie das Eucalyptusöl verhalten sich auch andere ätherische Öle. **(D. R. P. 240 607.)**

Nach einem Verfahren zum Anreichern von Erzen durch Schaumbildung, bei dem das feingemahlene Erz mit Wasser und einer geringen Menge eines mineralischen Schaum bildenden Mittels behandelt wird, setzt man dem schwach angesäuerten Wasser eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Öles (Kresol oder Eucalyptusöl) zu und gibt nun das Erz bei. Nach dem Zusetzen des Erzes setzt man noch etwas Ölsäure oder Erdöl zu und bewirkt nunmehr die Schaumbildung durch Umrühren unter Luftzufuhr. Der in den Spitzkasten auf der Oberfläche schwimmende Schaum enthält dann besonders die metallischen Sulfide des Erzes. **(D. R. P. 271 115.)** Nach dem Zusatzpatent vermahlt man das Erz in evtl. angesäuertem Wasser, dem man geringe Mengen Kresol oder Eucalyptusöl zusetzt. **(D. R. P. 276 893.)**

Zur Ausführung von Erzschwimmverfahren setzt man der Erzmasse geringe Mengen einer organischen Stickstoff-Schwefelverbindung oder eine Thioharnstoffverbindung zu bzw. verwendet erstere, die nicht schäumt, zusammen mit einer schäumenden Substanz. **(A. P. 1 364 307, 1 364 308** und **1 364 859.)**

Nach **Norw. P. 32 359** setzt man dem durch Flotation aufzubereitendem Mahlgute das Gemisch mehrerer Aminoverbindungen zu.

10. Flotation sulfidischer Erze. Vorbereitung, neutrale, alkalische und saure Flotation.

Auch zur Konzentration sulfidischer Erze des Kupfers, Bleies und Zinks wird in ausgedehntem Maßstabe der auf der Oberflächenspannung beruhende Schwimmprozeß verwendet, der die frühere Schwerkraftmethode fast vollständig verdrängt hat.

Zur Vorbereitung fein zerkleinerter Sulfiderze (Zinkblende) für die Flotation verändert man die Teilchen oberflächlich durch Chlorbehandlung, so daß sie in ihrer Schwimmfähigkeit voneinander bzw. von der Gangart abweichen. **(D. R. P. 243 160.)**

Zur Vorbereitung gemischt sulfidischer Erze zur mechanischen Aufbereitung durch Flotation verändert man die Bestandteile des Erzes durch Sulfatisierung oder Oxydation so weit, daß sie nicht mehr schwimmfähig gemacht werden können. Dieses Verfahren von **Horwood** unterscheidet sich von den üblichen Flotationsmethoden dadurch, daß es nicht nur die Trennung des Haltigen von der Gangart bezweckt, sondern auch eine Trennung der einzelnen Erzbestandteile bewirkt, die chemisch so verändert werden, daß ihre Schwemmbarkeit zerstört wird. **(D. R. P. 244 609.)**

Nach **E. P. 172 926** mischt man oxydische Kupfererze mit Wasser, fein verteiltem Eisen, Ferrosulfat und Schwefelsäure, bläst Dampf ein und kann dann nach mehrtägigem Stehenlassen das Kupfer von der Gangart durch das einfache Absetzverfahren oder den Schwimmprozeß trennen.

Zur Trennung fein zerkleinerter Blei-, Zink- und Kupfererze nach dem Ölschwimmverfahren ätzt man sie vorher, nach Luftdurchrührung in getrennten Behältern, mit Schwefelsäure an, verrührt dann mit Öl und erzielt durch diese stufenweise Behandlung gesicherte Schwimmfähigkeit der zu gewinnenden fein eingesprengten Erzteilchen. **(D. R. P. 274 530.)**

Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Scheidung sulfidischer Erze, insbesondere zur Trennung der Kupfer- von den beiliegenden Blei- und Zinkerzen durch Aufstreuen des Erzmehles auf die Oberfläche einer ununterbrochen überlaufenden, gleichzeitig einem Luftstrom ausgesetzten Flüssigkeit, wobei das Mitreißen der Kupferteilchen durch die Zink- und Bleiteilchen verhindert wird, sind in **D. R. P. 243 159** beschrieben.

Über ein Schwimmverfahren für sulfidische Erze unter ausschließlicher Benützung von Wasser, s. **H. E. Wood, Min. Science 66, 392 u. 412.** Vgl.:

Verfahren zur Aufbereitung, insbesondere zur Behandlung von Stauberzen mit nur 1,3% Kupfergehalt ohne Zugabe von Säure und bei Verwendung von kaltem Wasser mittels Schwimmverfahrens bei dem eine 94proz. Ausbringung und ein Kupferprodukt mit 12% Kupfergehalt erzielt werden kann nach **D. R. P. 288 390.**

Zur Behandlung von Erzen vor ihrer mechanischen Aufbereitung verrührt man die Pulver angereicherter oder armer Erze, die sich aus physikalischen Gründen nur schwierig in ihre Bestandteile trennen lassen, z. B. Zink- Bleierze, mit sehr schwachen kalten Lösungen kaustischer Alkalien und Alkalisilicate ohne Druck, wodurch die metallischen Teile des vorher evtl. geglühten Materials voneinander oder von der Gangart getrennt werden. **(D. R. P. 240 471.)**

Nach **D. R. P. 331 687** setzt man dem Wasser des Schaumscheiders bei der Trennung sulfidischer Erze von der Gangart in der Wärme Soda zu.

Zur Aufbereitung sulfidischer Erze behandelt man sie mit Soda- oder Natriumsulfidlösung vor, bringt sie dann in einem getrennten Behälter mit Öl und schließlich an oder nahe an der Flüssigkeitsoberfläche mit verdünnter Säure in Berührung. Es entwickelt sich dadurch ein gleichmäßiger Gasstrom, der, ohne Rücksicht auf den Charakter der Erze, verstärkt oder weniger lebhaft geregelt werden kann, und man erzielt neben der technisch besten Trennungswirkung den Vorteil, daß man Säure und Base entsprechend dem gewünschten neutralen Zustand der Abwässer wählen kann. **(D. R. P. 273 266.)** Vorrichtung im **Zusatzpat. D. R. P. 274 002.**

Ein Aufbereitungsverfahren für Erze mit Hilfe einer öligen Flüssigkeit ist dadurch gekennzeichnet, daß man durch Zusatz von Alkalisilicaten und -carbonaten die schwach sauer reagierenden Metallsulfide des Erzes neutralisiert und zugleich aus den Ölen durch teilweise Verseifung Emulsionen bildet, die die Gangart vollständig umhüllen und die Abscheidung der Erzteilchen begünstigen. **(D. R. P. 322 886.)**

Zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart unter Benützung eines freie Säure enthaltenden Bades **(Delprat)** verwendet man als solches eine Lösung von Natriumbisulfat oder Sulfat und Schwefelsäure, um durch die Erhöhung des spezifischen Gewichtes des Scheidebades das Aufsteigen der Gasblasen mit den Erzteilchen zu erleichtern und infolge der Verlangsamung der Gasblasenbildung den Säurebedarf herabzumindern. **(D. R. P. 155 563.)**

Das Elmorsche Schwimmverfahren (Vermischen der Erztrübe mit Mineralöl, Erzteilchen steigen, Gangart sinkt, vgl. **Metallurgie 1909, 1, 45, 87 u. 128**) für Erze dient vor allem auch zur Anreicherung von Haldenmaterial. So vermag man z. B. ein 18—22% Zink, 5—7% Blei und 6—10 Unzen Silber per engl. Tonne enthaltendes Gemenge in dem unter Luftverdünnung arbeitenden Anreicherer, mit den nötigen Säure- und Ölmengen gemischt, auf einen Gehalt von 43% Zink, 11% Blei und 17 Unzen Silber zu konzentrieren, und erhält bei der Weiterverarbeitung auf Wilfleyherden eine Bleianreicherung auf 58% Blei und 15% Zink und eine Zinkanreicherung auf 46,5% Zink und 7,25% Blei, wobei Rückstände verbleiben, die 3,5% Zink, 2,2% Blei und 2,2 Unzen Silber per Tonne in Form oxydischer Verbindungen enthalten. **(R. Linde, Metallurgie 1909, 486.)** Über die Wirkungsweise und die Resultate dieses Verfahrens unterrichtet ein kurzer Auszug von **B. Neumann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2068.**

Eine Neuerung bei der Flotation sulfidischer Erze brachte der Bradfordprozeß. Fahlerz ist in saurer Lösung (H_2SO_4 oder H_2SO_3) leichter löslich als Bleiglanz oder Pyrit, es entsteht also

aus ZnS und H_2SO_4 spurenweise H_2S, der sich als Gashaut auf jedem Fahlerz niederschlägt, während die beiden anderen Erze unverändert mit Luft umhüllt sind. Dieser Schwefelwasserstoff reagiert nun weiter mit in der Flüssigkeit vorhandener SO_2, so daß die Gashaut entfernt wird, wodurch die selektive Flotation vor sich geht. Man kann dementsprechend die Mineralsulfide in solche einteilen, die mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff liefern, und solche, die es nicht tun, so daß eine selektive Flotation, demnach eine Trennung z. B. von Antimonglanz und Bleiglanz, Fahlerz und Kupferkies usw. möglich ist. **(R. S. Dean, Zentralbl. 1919, IV, 537.)**

Der Zusatz von Schwefelsäure läßt das Schwimmvermögen der Zinkblende unverändert und setzt jenes von Bleiglanz stark herab. Oberflächliche Verunreinigungen verändern das Schwimmvermögen der Erze. Aus der Art ihres Bruches läßt sich kein Schluß auf ihr Schwimmvermögen ziehen, sondern dies gestatten ausschließlich Randwinkelmessungen, über deren Ausführung **H. Schranz** in **Metall u. Erz 11, 462** näheres angibt.

Zur Trennung des Zinksulfides von Bleisulfid und Pyrit setzt man der schwefelsauren Flotationsflüssigkeit Thiosulfate oder auch Sulfite oder Bisulfite zu und bringt so oder auch mit Sulfiden oder Polysulfiden ein reduzierendes Gas, also im ersteren Fall Schwefeldioxyd, mit den Sulfiden Schwefelwasserstoff in die Lösung, die die vorhandene Blende so beeinflussen, daß sie der Flotation nicht unterliegt und im Rückstande verbleibt, während der Bleiglanz oder ein hochgrädiges silberhaltiges Konzentrat des Glanzes von dem Rückstand getrennt erhalten wird. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 178.)**

Zur Trennung der Schwefelverbindungen des Bleies und Zinks von anderen Erzen behandelt man das Gemisch evtl. nach Zusatz von Öl mit einer angesäuerten, mindestens 2proz. Lösung von Chlorzink, wodurch erreicht wird, daß die Sulfide von Zink und Blei, die in dieser Lösung keine Schwimmfähigkeit haben, zu Boden sinken, während die übrigen Erze aufsteigen. **(D. R. P. 282 131.)**

Zur Aufbereitung von Erzen nach einem Flotationsverfahren verrührt man z. B. 226,8 kg Sulfiderz mit 13,7% Blei, 16,35% Zink und 368,5 g Silber pro Tonne neben Kieselgangart während 20 Minuten mit Wasserglas, entsprechend 567 g einer Lösung von 5°, 962,9 l Wasser und 9,07 kg einer magnetischen Bindeflüssigkeit, die aus 2 Tl. Magnetit und 1 Tl. Öl besteht. Im magnetischen Naßscheider kann dann der größere Teil des Bleies und Silbers vom größeren Teil des Zinks getrennt werden. **(D. R. P. 322 886.)**

11. Flotation weiterer gemischt-sulfidischer und anderer Erze. — Schaumverfahren.

Eisenerztrennung von kieselhaltigem Material: Die Erze werden geröstet, zur Erhöhung des spezifischen Gewichtes des Eisens in einem Bade von flüssiggemachtem Bromantimon behandelt und sodann mit Hilfe einer Flüssigkeit mittlerer Dichte getrennt. **(D. R. P. 255 857.)**

Ein Schwimmverfahren zur Aufbereitung von Erzen mit Öl, Teer, Seife, Kohlenwasserstoff oder Fett, ist gekennzeichnet durch starke Verrührung der Erze mit den Schwimmitteln bei ihrem Eintritt in die Schwimmflüssigkeit, durch einen oder mehrere, unter hohem Druck austretende Flüssigkeitsstrahlen in besonderer Vorrichtung, die es namentlich bei Roteisenerz ermöglicht, die metallhaltigen Erzteile schnell und vollständig von der Gangart zu trennen. **(D. R. P. 277 847.)**

Zur Vorbereitung oxydischer Kupfererze mittels Schwimmverfahrens erhitzt man das Erz über die Reduktionstemperatur und führt nunmehr das Reduktionsmittel zu, wodurch die Metallteilchen eine glänzende Oberfläche erhalten und sich für das Flotationsverfahren besser eignen. **(D. R. P. 287 270.)**

Bei der Flotation eines Erzes vom Durchschnittsgehalt 72% Kieselsäure, 20% Tonerde, 3% Eisen, 1,6% Kupfer, 2% Schwefel und 0,7% Erdalkalioxyd wurden mit für den Zweck besonders bestimmten Steinkohlenteeren mit und ohne Zusatz von Öl in der Menge von weniger als 0,1% des Erzgewichtes gute Erfahrungen gemacht. **(W. A. Mueller,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 148.)**

Zur glatten Trennung von Rohspat und Bergen einerseits und der sulfidischen Erze andererseits, und zwar in der Weise, daß erstere nach unten sinken und durch einen säurebeständigen Elevator oder durch einen Ejektor entfernt werden, während die Erze an die Oberfläche steigen und abgenutscht werden, mischt man 100 Tl. 20% Metall enthaltende Blei-Zinkerzschlämme allein oder unter Zusatz von $^1/_2$% Eisenspat mit 2 Tl. Dichlorbenzol und führt die Masse unter Druck in ein 36° warmes Säurebad ein. Der so erhaltene bergefreie Erzschlamm wird dann in soxhletapparatähnlichen Extraktoren ausgezogen, worauf sich das Blei- und Zinksulfidprodukt auf Stoß- und Planherden oder in Setzkasten glatt verarbeiten läßt. Aus den Fluten kann man alles Zinkerz und das silberhaltige Bleierz durch Filtrieren gewinnen, da dieses Produkt durch die vorhergehende Behandlung praktisch bergefrei geworden ist. **(D. R. P. 268 326.)**

Zur Aufbereitung sulfidischer, oxydischer, sulfatischer und carbonatischer Erze bei Gegenwart kohlensaurer Erdalkalien nach einem Säureschwimmverfahren scheidet man zunächst in einem höchstens 55° warmen Säurebade unter Anwendung von Schwimmitteln die unlöslichen Metallsulfide ab, erhöht dann den Säuregehalt des Bades, setzt Chlormagnesium zu und gewinnt so die Sulfate und Oxyde. **(D. R. P. 260 229.)**

Im bewegten Bade kann Gipsbildung aus einer Calciumsulfatlösung nur über 60° eintreten. Durch Zusatz von Magnesiumchlorid zum Scheidebade wird daher ein Calciummagnesium-

doppelsalz gebildet, das erst bei etwa 0° auskrystallisiert, während der Krystallisationspunkt des Zinkvitriols bei etwa 20—30° liegt, so daß es gelingt, die Metallsulfide in Form von Vitriolen zu gewinnen, ohne daß Gipsausscheidung eintritt, wie dies bei den Säureschwimmverfahren der Fall ist. In der Schrift ist unter Anlehnung an das Verfahren des Hauptpatentes die Aufbereitung eines Erzgemisches aus Zinkblende, Zinkvitriol, Zinkoxyd, Zinkcarbonat und Kalk- und Eisenspat beschrieben. **(D. R. P. 222 089 und Zusatz-Anm. B. 68 827 Kl. 21 a.)**

Zur Gewinnung haltigen Gutes aus dem bei der Aufbereitung von Gold- und Silbererzen mittels Ölschwimmverfahrens übrigbleibenden, taubes Gestein und Zwischenprodukt enthaltenden Rückstande benützt man den durch die ölige Beschaffenheit des Zwischenproduktes bedingten Unterschied seines spezifischen Gewichtes von jenem des tauben Gesteines dazu, um beide unter Zuhilfenahme der Zentrifugalkraft zu trennen. Da sich während des Ölens das Öl nur an den metallischen Teilen oder ihren Verbindungen, nicht aber am tauben Gestein festsetzt, ist man so imstande, jene Erzteile durch Zentrifugieren bis an die Flüssigkeitsoberfläche zu heben und so 80—90%, entgegen den bisherigen 30—40%, Metall zu gewinnen. **(D. R. P. 285 229.)**

Zur Anreicherung von Erzen, die Kupfersulfid oder metallisches Kupfer enthalten, behandelt man sie mit Wasser, in dem sehr geringe Mengen Phenol oder Kresol gelöst sind, und schlägt das Gemisch in bekannter Weise, bis ein abstreichbarer Schaum entsteht. Die Schaumbildung wird durch Zusatz geringer Alkalimengen begünstigt. Das Verfahren eignet sich auch zur Behandlung von Zink- und Bleisulfiden, die bisher mit Säure und heißen Lösungen behandelt werden mußten. **(D. R. P. 244 445.)**

Zur Aufbereitung von fein gemahlenem, metallsulfidhaltigem Erz nach dem Schaumverfahren behandelt man das Erz vorher mit Natrium- oder Kaliumbichromat oder fügt das Chromsalz dem Scheidebade zu. Es gehen dann nur gewisse Sulfidarten in den Schaum, während andere im Rückstand verbleiben, so daß man verschiedenartige Sulfide voneinander trennen kann. **(D. R. P. 274 336.)**

Bei der Konzentration gemischter Schwefelerze mittels des Schaumschwimmverfahrens setzt man der Masse nach **A. P. 1 375 087** Kupfermaterial und Alkalibichromat zu.

Ein Verfahren zur Scheidung von Zink- und Bleisulfiden eines Erzes ist durch die Verwendung eines Alkali- oder Erdalkalimetallchloride enthaltenden evtl. erwärmten Schaummittels gekennzeichnet **(D. R. P. 321 159)**. Im übrigen ist das beste selektive Verfahren für diese Art von Broken-Hill-Erzen der Bradfordsche Prozeß, während für Kupfer-Zinkerze das Horwoodsche Verfahren als beste Flotationsmethode angegeben wird.

Ein Verfahren zur wahlweise aufeinanderfolgenden Abscheidung der verschiedenen Bestandteile eines Erzes mittels Schaumschwimmverfahrens (z. B. die Trennung von Bleiglanz und Zinkblende) ist ferner in **D. R. P. 322 087** beschrieben.

12. Allgemeines über Metallgewinnung und Erzröstung. (Pyritschmelzen.)

Wenn die Metalle gediegen vorkommen, befreit man sie von den Begleitstoffen durch mechanische Prozesse, wie Verwaschen oder Schlämmen (Gold), Ausschmelzen (Wismut aus den Kobalt- und Nickelerzen) oder durch Destillation (Quecksilber). Meist liegen jedoch Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Schwefel oder Kohlensäure vor, und je nach der Art dieser oxydischen, sulfidischen und carbonatischen Erze, und je nach der Art der Mengenverhältnisse und Beimengungen bzw. nach der Festigkeit der Verbindung (auch der silicatischen Erze) kennt man verschiedene Arten der Aufarbeitung, die den Inhalt der Hüttenchemie bilden. In der Regel strebt man die Gewinnung der Oxyde an (Rösten, Glühen im Luftstrom) und der Endvorgang des metallurgischen Prozesses ist dann durch die Reduktion des Metalloxydes — im einfachsten Falle mit Kohle — gegeben. Mit Kohle in den gewöhnlichen metallurgischen Öfen nicht reduzierbare Oxyde, wie jene der Erdalkali- oder Leichtmetalle, die zwar im elektrischen Ofen, dann jedoch unter Carbidbildung aufarbeitbar wären, müssen auf dem Wege der Schmelzflußelektrolyse oder der Aluminothermie reduziert werden.

Zur Metallgewinnung verschmilzt man das Erz im Gemisch mit graphithaltigem Material und unter Zusatz von reduzierender Holzkohle, die als solche weniger elektrisch leitfähiger ist als der Graphit im elektrischen Ofen. **(Norw. P. 34 433.)**

Die Entwicklung der modernen Metallurgie geht nach **H. Carpenter** dahin, die Pyro- durch die Elektrometallurgie zu ersetzen, speziell für die Kupferdarstellung und die Metallraffinierung allgemein, während für die Goldgewinnung der Cyanidprozeß bestehen bleiben wird, da er die Verarbeitung auch sehr armer Erze gestattet **(Zentralbl. 1920, IV, 389)**.

Für die einzelnen Methoden folgen nunmehr Beispiele. Verfahren, die sich auf spezielle Metalle oder Gemische beziehen, finden sich in den betreffenden Abschnitten. Dies gilt vor allem für Vorschriften, deren Anwendungsgebiet beschränkt ist, wie die Schmelzflußextraktion von Erzen mit Blei, die Amalgamation, die bei der Gewinnung der Alkali-, Erdalkali- und Edelmetalle heute fast ausschließlich geübten elektrolytischen Verfahren usw.

Die wissenschaftlichen Grundlagen des Metallröstprozesses erörtert **R. Schenck** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 646.**

Beim Erhitzen eines Metallsulfides an der Luft auf eine nach Art und Korngröße des Materiales verschieden hohe Temperatur bildet sich das Metalloxyd und Schwefeldioxyd, das entweder als solches aus dem Ofen austritt oder durch überschüssigen Luftsauerstoff oder den

Sauerstoff gewisser Metalloxyde zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert wird. Dieses vereinigt sich dann mit den meisten Metalloxyden unter Bildung normaler oder basischer Metallsulfate. Bei der sulfatisierenden Röstung ist die Bildung der größtmöglichen Menge von Sulfaten das Ziel, während bei anderen Prozessen diese Sulfatbildung unerwünscht ist, da die Sulfate zur Gewinnung des gewünschten Röstproduktes wieder zerlegt werden müssen. Die Zersetzung der Sulfate, z. B. des Bleisulfates, erfolgt dann bei Gegenwart von Kieselsäure, Eisenoxyd und anderen Substanzen. **(B. Dudley, Metallurg. Chem. Eng. 13, 221.)**

Man muß unterscheiden zwischen Pyritschmelzen und pyritischem Schmelzen. Letzterer Vorgang ist der Verschmelzungsprozeß von trockenen Gold- und Silbererzen, die nicht so viel Blei oder Kupfer enthalten, daß sie die Edelmetalle aufnehmen könnten, sondern sich im Pyrit anreichern, mit Pyrit und Kohle im Hochofen. Pyritschmelzen sind hingegen alle Prozesse der Schmelzarbeit von Sulfiden im Schachtofen, wobei sie selbst die notwendige Wärme liefern und möglichst ohne Zuschlag von Kohle in oxydierender Atmosphäre verarbeitet werden. **(R. C. Sticht.)**

Über die Metallanreicherung durch Glühen bei gemischten sulfidischen Erzen, Konzentration von Zinkerzen, Konzentration und Gewinnung des Kupfers und des Zinkes und die Fortschritte des Pyritschmelzprozesses siehe **F. L. Clerc,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 3,** vgl. ebd. **S. 246**

Die Erzentschwefelung kann außer durch Oxydation der Sulfide mittels des Luftsauerstoffes auch durch Vermittlung anderer Stoffe geschehen. Man erhitzt die Erze dann mit Schlacken oder Metallen, die eine größere Verwandtschaft zum Schwefel (oder anderen Metalloiden) besitzen als das abzuscheidende Metall. Schließlich ist noch ein seltsames Verfahren bekannt geworden, demzufolge man zur Überführung von Metallsulfiden in Sulfate den in einer Flüssigkeit suspendierten Erzschlamm mit Ozon behandelt, wobei die Flüssigkeit, die aus angesäuertem Wasser besteht, einen Zusatz von Terpentinöl erhält, das die Lösung des Ozons und seine Übertragung auf die Erzteilchen befördert. **(D. R. P. 137 160.)**

13. Beispiele zur Entschwefelung, Röstung und sulfatisierenden Röstung von Erzen.

Das Prinzip der Niederschlagsarbeit ist die Zerlegung von Schwefelmetallen (Blei, Antimon, Wismut, Silber usw.) durch Eisen im Schmelzfluß, wobei die Metalle abgeschieden werden und der Schwefel an das Eisen geht.

Zur Behandlung von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Blei- und Silbererzen im elektrischen Ofen, in dem der Strom nur als Wärmequelle dient, um die Verbindung der Metalloide, die im Erz mit den auszuscheidenden Metallen vereinigt sind, mit einem Metall zu ermöglichen, verwendet man Elektroden aus einem Metall, dessen Verbindungswärme mit den Metalloiden größer ist als mit jener der in dem Erze enthaltenen Metalle. Das Erz bildet demnach zwischen den z. B. aus Eisen gebildeten Elektroden den Widerstand, so daß die Verbindungen der zu gewinnenden Metalle mit Schwefel, Arsen oder Antimon durch die hohe, durch den Strom erzeugte Temperatur nach der Gleichung $MS + Fe = FeS + M$ ausgeschieden werden, während sich gleichzeitig die Schwefelverbindungen des Eisens, Arsens und Antimons bilden. **(D. R. P. 108 946.)**

Über die Bormettesmethode, Blei und Kupfer mit flüssiger Schlacke zu schmelzen, bis der Schwefel verbrannt ist, worauf der schwammige Block mit Flußmitteln und Koks verschmolzen wird, die Kalkulation und Betriebsergebnisse des Prozesses siehe **A. Lotti, Eng. Min. Journ. 1905, 582.**

Ein Verfahren zum Abrösten und Sintern von sulfidischen Blei- oder Kupfererzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Erze mit schmelzflüssiger Schlacke mischt, um sie schon vor dem Verblasen teilweise zu entschwefeln, worauf die erstarrte Masse erst dem Windstrome ausgesetzt wird. **(D. R. P. 169 494.)**

Zur Entschwefelung von Erzen verbläst man sie, je nach dem Schwefelgehalt, mit 10—35% Gips oder Schwefelcalcium, und erhält ein an schwefliger Säure so reiches Röstgas, daß seine Verarbeitung auf Schwefelsäure sich lohnt. **(D. R. P. 175 436.)**

Ein Verfahren der Behandlung zusammengesetzter Erze oder Rückstände durch Röstung, zunächst bei niederer und dann erst bei höherer Temperatur, zur Vermeidung von Verlusten an mitgerissenen Oxyden, folgende Laugung des Röstproduktes (nach Entfernung des Eisens) mit verdünnter Schwefelsäure und die weitere Aufarbeitung der Lauge bzw. der Rückstände ist im **D. R. P. 100 425** beschrieben.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Sulfiden oder sulfidischen Erzen, bei dem man das geschmolzene Material einer Oxydationskammer zuführt, in der die schwer flüchtigen Metalle verbleiben, während die leicht flüchtigen Oxyde zusammen mit schwefliger Säure in eine Reduktionskammer geführt und dort zu Metall reduziert werden, das sich dort ansammelt, worauf die noch flüchtigen Metalle schließlich weitergehend in einer Kondensationsanlage verdichtet werden, ist im **D. R. P. 203 315** beschrieben. Vgl.:

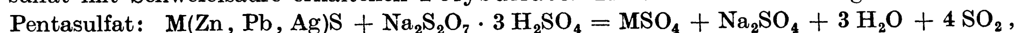
Verfahren zur Entschwefelung von Erzen durch Vorrösten und darauffolgendes Fertigrösten in einem einzigen ununterbrochenen Vorgang, unter Zuschlag von Kohle in einem mehretagigen mechanischen Röstofen. **(D. R. P. 255 648.)**

Auch das Agglomerierverfahren (**Bd. IV [378]**) der **D. R. P. 204 082** u. **224 923** ist als Erzentschwefelungsmethode ausgebildet.

Zum Rösten von Sulfiderzen formt man das Erzpulver ohne Bindemittel zu Briketts und führt diese sodann durch einen geschlossenen Tunnelofen, während die Röstluft in den Ofen eingeleitet wird, den man evtl. von außen erhitzt. **(D. R. P. 277 895.)**

Ein Verfahren der Sulfatisierung von Erzen und Hüttenerzeugnissen aller Art ist durch Verschmelzen mit Natriumbisulfat allein oder im Gemenge mit Eisensulfat unter Luftabschluß bei einer Temperatur gekennzeichnet, bei der nur die zugesetzten oder später gebildeten Eisensulfate zersetzt werden. **(D. R. P. 163 410.)**

Zur Aufschließung sulfidischer Erze bedient man sich der durch Erhitzen von saurem Alkalisulfat mit Schwefelsäure erhaltenen Polysulfate. Im Sinne der Gleichungen

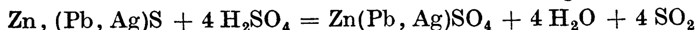


Pentasulfat: $M(Zn, Pb, Ag)S + Na_2S_2O_7 \cdot 3\,H_2SO_4 = MSO_4 + Na_2SO_4 + 3\,H_2O + 4\,SO_2$,



Disulfat: $3\,MS + 4\,NaH_3(SO_4)_2 = 3\,MSO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 6\,H_2O + 3\,SO_2 + 3\,S$

erhält man weiterverwendbare schweflige Säure und auf 1 Mol. Metallsulfat 1 Mol. Alkalisulfat, wobei sich die Reaktion schon bei 90—100°, der Schmelztemperatur des Polysulfates, vollzieht. **(D. R. P. 103 934.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man das Polysulfat durch konzentrierte Schwefelsäure und erhält auch so nach der Gleichung



$$Zn, (Pb, Ag)S + 4\,H_2SO_4 = Zn(Pb, Ag)SO_4 + 4\,H_2O + 4\,SO_2$$

das betreffende Metall ohne vorherige Röstung des Erzes. **(D. R. P. 109 151.)**

Oder man schmilzt zur Aufschließung sulfidischer, carbonathaltiger oder oxydischer Erze mit Polysulfaten in einem Eisenkessel ein Gemisch von je 1 Mol. Zinksulfat und Magnesiumsulfat aufgelöst in 4 Mol. Schwefelsäure und trägt das zerkleinerte Erz in die 80° warme Masse ein. Während der Mischung bewirkt die eintretende Reaktion, daß der Kesselinhalt in etwa einer halben Stunde ins Kochen kommt, wobei Schwefel und Kohlensäure entweichen (ersterer kann in einem Sammelapparat zu reinen Schwefelblumen kondensiert werden), während sich die Säure mit den vorhandenen metallischen Bestandteilen verbindet. Man kann so Zinkblende, aber auch Brokenhillerz (enthaltend Zink, Blei, Silber und Schwefel) mit diesem Natrium- und Magnesiumhexasulfat aufarbeiten, wobei im letzteren Fall nach Abdestillierung des Schwefels und Verdünnung des Kesselinhaltes mit Wasser das Bleisulfat mit den Rückständen auf dem Filter bleibt, während sich Zink, Silber, die beiden Sulfate des Reagenzmittels und evtl., wenn es sich um ein eisenhaltiges Mineral handelte, auch Eisensulfat in Lösung befinden. **(D. R. P. 268 142.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem durch das Reagens des Hauptpatentes zu sulfatisierenden Erz (Eisenoxyd, Zinnstein, Chromeisenstein) Magnesiumsulfat oder Kohle oder Schwefel zu, die in bekannter Weise die Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure zersetzen. Das Reaktionsmittel des Hauptpatentes wird so wirksamer. **(D. R. P. 273 046.)**

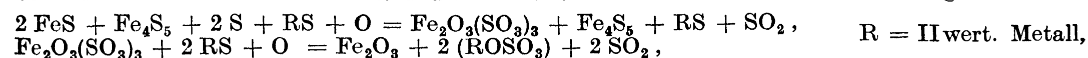
Zur Gewinnung von Metallen aus pyritischen Erzen durch sulfatisierendes Rösten bei einer 450° nicht übersteigenden Temperatur beschleunigt oder mäßigt man den Prozeß zur Erreichung des Maximums von Sulfat durch Zuführung von Luft oder Dampf, so daß dann eine ganz verdünnte Schwefelsäure genügt, um auch aus armen Erzen Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel völlig auszulaugen. **(D. R. P. 199 852.)**

Ein Verfahren zum Rösten von Pyriten zwecks Erzielung hoher Abröstung und Sulfatisation der Begleitmetalle (Kupfer, Zink und Blei) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Röstung für einen Teil der Materialien unterbrochen und zusammen mit dem in ein weiteres Stadium der Röstung getretenen Material beendet wird. **(D. R. P. 269 774.)**

Zur vollständigen sulfatisierenden Röstung von Erzen röstet man sulfidische Erze in Öfen bekannter Art tot und behandelt sie dann in Schacht- oder Drehöfen mit heißen Röstgasen. **(D. R. P. 286 620.)** Nach dem Zusatzpatent fördert man die Sulfatisierung der Metalle durch Zusatz von Sulfaten, Chloriden oder anderen Salzen. **(D. R. P. 296 968.)**

Zum Sulfatisieren von Kupfer, Zink und Silber in sulfidischen Erzen bzw. zur Verhüttung von Metallsulfatlaugen auf Metall unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefeldioxyd brikettiert man die Erze mit Magnesium-, Zink- oder Aluminiumsalzen, deren Basen hochfeuerfeste Oxyde sind, röstet die getrockneten Briketts in Schachtöfen evtl. unter Ausnutzung der Hitze des verbrennenden Schwefels und laugt die Briketts mit Wasser und Säure aus. Diese Zink-, Magnesium- oder Kupfersulfatlaugen werden dann neutralisiert, konzentriert, mit Brennstoffmehl eingetrocknet und im Schachtofen oder Konverter evtl. unter weiterem Zusatz von Brennstoff verblasen, so daß man Metalloxyd und an Schwefeldioxyd reiche Röstgase erhält. **(D. R. P. 331 176 und 331 177.)**

Zur Herstellung von Metallsulfaten aus Sulfiden, z. B. von Kupfer, Nickel oder Zink, erhitzt man diese in Gegenwart von Eisenbisulfid unter Luftabschluß mit Alkalipolysulfiden oder Schwefelnatrium oder Alkalisulfat und Kohle und erhält so im Sinne der Gleichungen



$$2\,FeS + Fe_4S_5 + 2\,S + RS + O = Fe_2O_3(SO_3)_3 + Fe_4S_5 + RS + SO_2\,,$$
$$Fe_2O_3(SO_3)_3 + 2\,RS + O = Fe_2O_3 + 2\,(ROSO_3) + 2\,SO_2\,,$$
R = II wert. Metall,

wenn man die Schmelze an der Luft zerfallen und sich selbst oxydieren läßt, extrahierbare Metallsulfate und Eisenoxyd im Rückstand. Nach einer Ausführungsform mischt man die Erze mit Eisenbisulfid in derartigem Verhältnis, daß das bei der Selbstoxydation gebildete Eisenoxydsulfat selbständig in Eisenoxyd übergeführt wird. **(D. R. P. 120 822.)**

14. Beispiele zur Ausführung der chlorierenden Röstung und Naßchlorierung.

Eine große Zahl sulfidischer Erze läßt sich durch trockene Chlorbehandlung aufarbeiten. Man führt das zerkleinerte, trockene Erz einem ebenfalls trockenen Chlorstrom entgegen, wobei 40—70% der im Erz enthaltenen Metalle in Chloride übergeführt werden und anderer-

seits Schwefelmonochlorid entsteht. Nach dieser teilweisen Chlorierung kommt das Erz in Röstöfen mit mehreren Herden, in denen unter dem Einfluß der Verbrennungswärme des Schwefels oder zugeführter Wärme Eisenchlorid und ähnliche, leicht zersetzliche Chloride in Oxyde und Chlor bzw. Salzsäure gespalten werden, die ihrerseits die Sulfide oder Oxyde von Silber, Kupfer, Blei und Zink in die Chloride überführen. Für diese weitere Arbeit ist naturgemäß ein Überschuß des Chlorgases nötig, das durch den nicht verbrauchten Chlorrest von der ersten Behandlung der Erze bestritten wird. Die so entstandenen Chloride werden nunmehr gelöst, worauf man die Metalle durch Zink ausfällt und die zurückbleibende Zinkchloridlösung durch Eindampfen im Vakuum und Elektrolysieren der Schmelze auf metallisches Zink und Chlorgas verarbeitet, das wieder in den Betrieb zurückgeht. Bei dieser Elektrolyse ist der Chloridverlust zum Unterschied von jener einer Kochsalzlösung äußerst gering. (**J. L. Malm**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 177.**)

Über die beste Methode der Aufschließung komplexer sulfidischer Erze durch trockene Chlorierung, wodurch sämtliche Metalle in Chloride umgewandelt und aus den Lösungen der Reihe nach niedergeschlagen werden: Gold und Silber durch Kupfer, Kupfer durch Blei, letzteres durch Zink, Eisen und Mangan durch Zinkoxyd, weiter über die Elektrolyse des zur Trockne eingedampften Zinkchlorides zur Erzeugung von Zinkmetall und zur Wiedergewinnung des Chlors, siehe **E. J. Ristedt** und **J. R. Griffith**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 469.**

Zur Extraktion von Metallen aus auch Edelmetalle enthaltenden pyritischen Erzen behandelt man diese trocken bei gewöhnlicher Temperatur mit gasförmigem Chlor, extrahiert die gebildeten Chloride und elektrolysiert die Lösungen zur Gewinnung der Metalle und des verbrauchten Chlors. Liegt z. B. bleiglanzhaltige Zinkblende vor, so extrahiert man aus dem chlorierten Erz das ganze Zink und etwas Blei mit Wasser, und aus dem Rückstand mit Halogenverbindungen den Rest des Bleis. Ist auch noch Silber vorhanden, so gewinnt man dieses aus dem Rückstand. Erze, die neben Antimonsulfid Gold enthalten, werden auf gesonderte Weise aufgearbeitet, wobei in diesem und in anderen Kombinationsfällen durch passende Änderungen in der Stromspannung zuerst die edleren Metalle bei niederer und später die unedlen Metalle bei höherer Spannung abgeschieden werden. (**D. R. P. 92 023.**)

Zur Behandlung von Schwefelerzen zerlegt man sie in bei Luftabschluß erhitztem Zustande unter Durchleitung von Chlor und bei Vermeidung des Zusammenbackens, in Schwefel und Metallchloride, wobei man sich zweckmäßig eines aus schmelzbaren Chloriden gebildeten Bades bedient, in das das Chlor von unten nach oben durch die Masse geleitet wird. (**D. R. P. 116 683.**) Nach einer Abänderung des Verfahrens erhitzt man die Erze bei Luftabschluß in einem aus leicht schmelzbaren Chloriden gebildeten Bade vor, und setzt sie dann der Einwirkung von Chlorschwefel aus, den man am vorteilhaftesten durch den Boden des Tiegels derart einführt, daß die rotglühende Masse von der chlorabgebenden Substanz völlig durchsetzt wird und die Metallchloride entstehen, während der reine Schwefel abdestilliert. (**D. R. P. 126 882.**)

Zur Chlorierung gemischter Erze behandelt man das zerkleinerte kieselsäurehaltige Erz im Gemenge mit Kohle bei Rotglut mit trockenem Chlorgas und erhält so die Metalle als Chloride und die Kieselerde als flüchtiges Chlorsilicium, das in Wasser aufgefangen, in filtrierbare Kieselerde und Salzsäure zerfällt. Die letztere ebenso wie das während der elektrolytischen Zerlegung der Metallchloride freiwerdende Chlor werden wieder verwendet. (**D. R. P. 142 434.**)

Zur Extraktion von Metallen aus schwer schmelzbaren Erzen (Sulfiden) und zur gleichzeitigen Verwendung des bei der Alkalielektrolyse im Überschuß gewonnenen Chlors mahlt man das trockene Gut in einer mit Porzellan ausgelegten Rohrmühle, die mit Flintsteinen kugelt, und leitet gleichzeitig Chlor ein. Durch die Drehung der Mühle werden die gebildeten Chloridteilchen, die sonst den weiteren Angriff des Chlors verhindern würden, abgerieben, und gleichzeitig wird ein Zusammenballen der Masse vermieden. Da die chemische Affinität des Metalles zum Chlor größer ist als jene zum Schwefel, wird dieser abgeschieden und verbindet sich mit dem Überschuß des Chlors zu Chlorschwefel, der dann durch Erwärmen der Trommeln auf 150° ausgetrieben und so als wertvolles Nebenprodukt gewonnen wird. (**E. Baker**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 981.**)

Zur Gewinnung von Metallchloriden aus gemischten sulfidischen und oxydischen Erzen mahlt man das z. B. Schwefelblei und Schwefelzink enthaltende oxydische Erz in einer Kugelmühle, leitet, ohne erhitzen zu müssen, Chlorgas und feinstrahlig zur Einleitung der Reaktion Dampf in den Behälter, wodurch ohne weitere Wärmezufuhr aus dem sich stetig bildenden Wasser und dem Chlorgas Salzsäuredampf entsteht, die beide auf die Erze einwirken. (**D. R. P. 259 153.**)

Zur Verarbeitung sulfidischer Erze mischt man sie nach Entfernung der Gangart mit geschmolzenen Metallchloriden und verbläst die Mischung mit Chlor oder Chlorschwefel in einem Konverter, worauf die aus den Sulfiden auf diese Weise erhaltenen Chloride in einen anderen Konverter übergeleitet werden, wo die Überführung des Eisens und Mangans in die höheren flüchtigen Chloride bewirkt wird. Diese werden dann abdestilliert und mit Ätznatronlauge behandelt. Das entstehende Kochsalz kann zur Wiedergewinnung von Chlorgas und zur Regenerierung der Ätznatronlauge benutzt werden. (**D. R. P. 250 284.**)

Zur Ausführung der chlorierenden Röstung bringt man Kiesabbrände im Gemisch mit Salz und 0,2% Koksgrus in den luftdicht geschlossenen Schachtofen und röstet unter Zuführung von Druckluft. (**Norw. P. 33 162.**)

Zum Aufschließen von Silicaten erhitzt man sie mit Salmiak in geschlossenen Behältern unter Druck und erhält so (auch mit Aluminiumsulfat), z. B. aus Nickelsilicaterzen, Kobaltmangan-

erzen, Strontiumsilicaten oder Galmeigesteinen nach Auslaugung der nach Entfernung der flüchtigen Verbindungen zurückgebliebenen Rückstände mit kochendem Wasser direkt die Chloride. **(D. R. P. 83 905.)**

Zum chlorierenden Rösten von Erzen oder Kiesabbränden verbläst man das Erz-Kochsalzgemisch in intermittierend arbeitenden Konverteröfen unter Benützung von Schwefel als Brennstoff so, daß die Temperatur nicht über die beim Muffelbetrieb angewendete Höhe steigt, so daß eine Verflüchtigung der entstandenen Metallchloride vermieden wird. **(D. R. P. 250 773.)**

Zur Abscheidung von Metallen aus strengflüssigen Erzen in Form flüchtiger Haloide unter gleichzeitiger Gewinnung von Sulfaten hält man den Schwefelgehalt des Röstgutes durch Zuschlag bzw. teilweise Entfernung (Verröstung) auf der zur Bildung der Metallhaloide und der Sulfate erforderlichen Höhe. Die verflüchtigten Metallhaloide werden in geeigneten Niederschlagskammern verdichtet. **(D. R. P. 135 057.)**

Zur Umwandlung des Bleies, Zinks und Silbers sulfidischer Erze in Chloride behandelt man das Material in einem Bade von geschmolzenem Chlorzink mit Kochsalz, um ein Chlorzinkdoppelsalz zu bilden, und leitet nunmehr erst Chlor oder Chlorschwefel ein. Da dieses Bad niedriger schmilzt, aber höher verdampft als das reine Zinkchlorid, geht kein Zinkchlorid durch Verflüchtigung verloren, und man kann auch Erze mit relativ viel Gangart verarbeiten. **(A. P. 845 868.)**

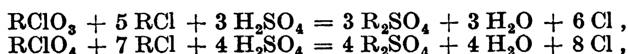
Über die Aufarbeitung geringwertiger Erze, die Silber, Kupfer, Gold, Blei und Zink als Oxyde, Carbonate, Chloride und Sulfide, neben Quarz und Porphyr und 2—5% Kalk als Gangart enthalten, durch chlorierende Röstung mit Kohle und Salz und folgende Laugerei, siehe **G. A. Keep, Eng. Min. Journ. 99, 265 u. 315.**

In **E. P. 3646/1881** wird vorgeschlagen, die Kobalt, Nickel, Blei und Kupfer enthaltenden gerösteten Erze mit einer heißen, sauren 20—25 proz. Kochsalzlösung zu behandeln, das beim Abkühlen ausgeschiedene Chlorblei zu entfernen, das Kupfer durch Eisen zu beseitigen und aus der mit Chlor behandelten Lauge mit Calciumcarbonat zuerst das Eisenoxyd und dann mit Kalkmilch Kobalt und Nickel auszufällen.

Zur Behandlung fein verteilter, in Wasser angerührter sulfidischer Mischerze mit Chlor unter Vermittlung von Chlormetallverbindungen, die verschieden hohe Chlorstufen zu bilden vermögen, läßt man die Lauge einen ununterbrochenen Kreislauf gehen, wobei man sie stets vor neuerlichem Eintritt in den besonders konstruierten Apparat wieder mit Chlor auffrischt und den an der Oberfläche der Masse ausgeschiedenen Schwefel sorgfältig entfernt. Das Verfahren ist auch für arme Erze und für solche verwendbar, die neben Kupfer auch noch Zinn, Nickel, Blei und Zink enthalten. **(D. R. P. 201 082.)**

Zur Chlorierung von Schwefelmetallen auf nassem Wege leitet man Chlor in die Suspension des Schwefelmetallpulvers in Calciumchloridlösung bei Gegenwart von Eisenoxyd ein, unterstützt so die Lösung der Metalle unter der Einwirkung des gebildeten Eisenchlorides und zersetzt dieses durch Einleiten von Luft bei Gegenwart von frischem Erz, um das freiwerdende Chlor wieder zur Lösung weiteren Metalles anwenden zu können. **(D. R. P. 150 445.)**

Zur chlorierenden Aufschließung von Erzen und zur Lösung von Metallen behandelt man das Material mit Chloraten und Perchloraten im Gemenge mit Kochsalz und in Verbindung mit einer Säure, oder man verwendet an Stelle der fertigen bzw. trockenen Chlorat- oder Perchlorat-Chloridgemische Flüssigkeiten, die, wie z. B. elektrolysiertes Seewasser, neben dem Chlorid auch noch Chlorat und evtl. auch Perchlorat enthalten. Nach den Umsetzungen



$$RClO_3 + 5\,RCl + 3\,H_2SO_4 = 3\,R_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,Cl\,,$$
$$RClO_4 + 7\,RCl + 4\,H_2SO_4 = 4\,R_2SO_4 + 4\,H_2O + 8\,Cl\,,$$

die sich unter dem Einfluß des stets im Entstehungszustande vorhandenen Chlors vollziehen, erhält man in energisch rasch verlaufendem Aufschließungsprozeß die gewünschten Metallchloride ohne Chlorverlust. **(D. R. P. 137 050.)**

15. Beispiele zur Ausführung der Erzreduktion.

Zur Gewinnung der Metalle behandelt man die in den Erzen vorliegenden oder auf anderem Wege gewonnenen Verbindungen (Oxyde, Sulfide, Halogenide usw.) mit reduzierenden Gasen, Kohle, Carbid oder anderen, das Metall in Freiheit setzenden Mitteln. Hier nur einige Beispiele, im übrigen sei auf die einzelnen Metalle verwiesen, besonders was das Thermitverfahren, die Gewinnung von Blei aus Glätte, Zinn aus Zinnstein, Kupfer aus Malachit usw. betrifft.

Zum Verhütten von Erzen, deren Metalle bei 800° nicht flüchtig sind, mahlt und zerreibt man Erz und Zuschläge (Reduktions- und Flußmittel) zu einem unfühlbaren Pulver, erzeugt die für den Reduktions- und Niederschmelzprozeß nötige Wärme durch eine unmittelbar an die Schmelzkammer anschließende Staubkohlenfeuerung und führt beide Operationen in völlig sauerstofffreier Atmosphäre bei hoher Temperatur im Drehrohrofen durch. Die sozusagen bis zum Molekularzustand getriebene Mahlung der Materialien bewirkt besonders leichte und rasche Reduktion des Erzes. **(D. R. P. 232 287.)**

Zur direkten Erzeugung von Metallen aus Erzen, die Eisen-, Kupfer-, Bleioxyde oder andere Oxyde von bei der Reduktionstemperatur nicht flüchtigen Metallen enthalten, arbeitet man ohne Schmelzung oder Verschlackung der Gangart mittels reduzierender Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd oder Generatorgas, die man auf die mit Kohle brikettierten Erze zunächst bei einer

Temperatur einwirken läßt, die zur Einleitung der Reduktion genügt, worauf man in dem Gasstrom weiter erhitzt, bis die Reduktion ohne direkte Flammenerzeugung beendet ist, um schließlich in dem Gasstrom auch abzukühlen. **(D. R. P. 246 183.)**

Ein Verfahren zur Reduktion von Erz mittels Kohle durch Erhitzen ohne Schmelzen in geschlossenen Behältern mit Blechinnenwänden, die ein leichtes Herausnehmen des Metallschwammes ermöglichen, ist in **D. R. P. 256 738** beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Scheidung und Gewinnung von Metallen und Metalloxyden aus flüssigen Schlacken und Schmelzen sind durch Anwendung von Reduktionsmitteln allein oder in Verbindung mit Reaktionsmitteln im Flammofen gekennzeichnet. **(D. R. P. 273 047.)**

Zur Gewinnung von Metallen als Metall oder Metalloxyd bläst man in die flußmittelhaltigen, erst eingeschmolzenen oder fertigen feuerflüssigen Schmelzen reduzierendes Gas ein und erhält so im elektrischen Ofen unter Luftabschluß direkt die Metalle, z. B. Wismut, Antimon, Zinn oder Zink bzw., wenn nicht unter Luftabschluß im Flammofen gearbeitet wird, die Metalloxyde. **(D. R. P. 291 853.)**

Ein Verfahren zum Entschwefeln von schwefelhaltigen Erzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohstoffpulver gleichzeitig mit Dampf und einer reduzierenden Flamme auf 700 bis 929°, also auf Temperaturen erhitzt, die zwischen der Destillations- und der Schmelztemperatur des ständig zu rührenden Erzpulvers liegt. Nach einem zweiten Verfahren arbeitet man mit einem Gas, das im Mischungsverhältnis von 45% Wasserstoff, 30—40% Kohlenoxyd und 15—25% eines Gemisches von Methan und Äthylen im Verhältnis von 2 Vol.-Tl. mit 1 Vol.-Tl. Verbrennungsluft angewandt wird. **(D. R. P. 326 586—587.)**

Zur Herstellung von Metallen, Metalloiden, ihren Legierungen und Verbindungen erhitzt man die betreffenden Oxyde mit Kohle in einer unter Zusatz hoch überhitzter Luft erzeugten Staubkohle- oder Brennölflamme, so daß nur Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff gebildet werden. Man kann so Zink, Chrom, Mangan, Silicium, Titan, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Nickel oder Phosphor oder deren Legierungen gewinnen, ferner Sulfate zu Sulfiden reduzieren oder Carbide darstellen. **(E. P. 140 096.)**

Zur Gewinnung von Schwermetallen oder ihren Carbiden behandelt man die Halogensalze der Metalle im Schmelzfluß mit Calciumcarbid und erhält so z. B. aus Nickelchlorid im geschmolzenen Zustande metallisches Nickel, das am Boden des Reaktionsgefäßes abgezogen wird, und Calciumchlorid. Die freiwerdende Wärmemenge genügt zur Weiterführung der eingeleiteten Reaktion ohne äußere Wärmezufuhr. **(D. R. P. 118 177.)**

Zur Gewinnung der Metalle aus Schwefelerzen oder zur Reinigung von Rohmetallen, auch zur Herstellung von Metallegierungen, erhitzt man das Gemisch eines Metallchlorides und eines Metalloxydes mit Calciumcarbid, wobei die Mengen der beiden ersteren so zu wählen sind, daß das Chlor dem Calcium und der Sauerstoff dem Kohlenstoff des Carbides annähernd entspricht. **(D. R. P. 121 324.)**

Nähere Angaben über die Ausnützung der reduzierenden Eigenschaften des Calciumcarbides zur Herstellung von Metallen aus deren Chloriden und Oxyden wie auch zur Gewinnung von auf anderem Wege schwer erhaltbaren Legierungen macht **Fr. v. Kügelgen in Z. f. Elektrochem. 7, 541 u. 557.**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Metallen, wie Zink, Blei usw., aus ihren Schwefel- oder Sauerstoffverbindungen durch Erhitzung mit Carbiden ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Chlorverbindung der Alkali- oder Erdmetalle zugefügt wird, um die Reaktion zu fördern. **(D. E. P. 256 083.)**

Zur Gewinnung von Metallen bringt man die Erze oder Rückstände in ein geschmolzenes Bad von gleichzeitig entschwefelnd wirkendem Cyankalium, Weinstein, Natriumformiat, gelbem Blutlaugensalz oder einem anderen reduzierend wirkenden Salz, dem man evtl. noch ein neutrales Salz zusetzt. **(D. R. P. 334 309.)**

Bei der Durchführung metallurgischer Prozesse leitet man Kohlensäure über hoch erhitzte Schwefelmetalle, befreit die vorwiegend aus Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd bestehenden Reaktionsgase durch Waschen mit Alkalilösungen oder durch Überleiten über Kalk von dem letzteren, und leitet dann dieses schwefelfreie, reduzierend wirkende Gas über die auf Reaktionstemperatur erhitzten Oxyde. **(D. R. P. 319 864.)**

Zur Aufarbeitung sulfidischer Erze behandelt man sie nach **Norw. P. 31 300** im geschmolzenen Zustande mit einem gegen Schwefel indifferenten Gas derart, daß der größte Teil des Schwefels neben dem Metall im elementaren Zustande erhalten wird. Nach dem Zusatzpatent **31 301** führt man dem geschmolzenen sulfidischen Erze ein mit dem Metall legierbares Element im reduzierten Zustande zu und erhitzt bis zur Legierungsbildung.

16. Beispiele zur Ausführung der Erzlaugerei.

Nach **E. P. 1913/1882** laugt man die Erzmehle in evtl. geröstetem Zustande mit Schwefelsäure aus, um Eisen- und Zinksulfat abzuscheiden, und extrahiert aus dem Rückstand Kupfer und Silber mittels Schwefelsäure und Gold durch Amalgamation.

Bei der Aufarbeitung von komplexen, sulfidischen Erzen, die neben Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Silber und Gold enthalten, laugt man das geröstete Erz oder Konzentrat mit verdünnter Schwefelsäure in 5—10% Überschuß aus und fügt, wenn nicht schon im Erze Mangan vorhanden war, sein Carbonat oder Sulfid zu, um das vorhandene Ferrosulfat zu oxydieren, damit sich das Eisen,

zum Teil mit Arsen und Antimon nach Zusatz von Kalkmilch oder Zinkoxyd, letzteres evtl. in Form von geröstetem Erz, ausscheidet. Man fällt nun aus der Lauge die genannten Begleitmetalle mit Zinkstaub, elektrolysiert die klare Lösung zur Zinkabscheidung mit Bleianoden und Zinkkathoden, und verwendet die Schwefelsäure und Mangansuperoxyd oder Permanganat enthaltende Lauge wieder zur Oxydation des Ferroeisens. **(A. P. 1 167 700—701.)**

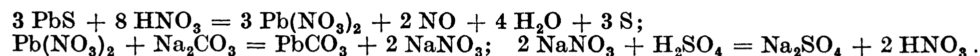
Ein Verfahren der Extraktion von erdalkalicarbonatreichen Erzen mittels Bisulfatlösungen ist dadurch gekennzeichnet, dass man zur Lösung der Metalle nur wenig mehr als zu ihrer Lösung nötige, halbgebundene Säure verwendet, die so erhaltenen pulver- und sandartigen Teile durch Schlemmen trennt und das Lösungsmittel aus der Lauge bei der Gewinnung der Metalle durch Schwefelwasserstoff und Elektrolyse wiedergewinnt. **(D. R. P. 274 426.)**

Nach **E. P. 2386/1883** werden die Erze mit heißer Salzsäure behandelt, worauf man die mit Kalk fast neutralisierte Lösung durch Torf filtriert, aus dem Filtrate das Chlorblei gewinnt, während der Rückstand zur Gewinnung des Schwefels geröstet wird und durch abermalige Salzsäureextraktion Zink, Kupfer und Silber extrahiert werden. Diese letztere Lauge fällt man mit Sodarückständen, behandelt den Niederschlag mit Salzsäure und trennt das Chlorsilber mit Kochsalzlösung vom Schwefelkupfer.

Ein Verfahren zum Trennen der bei der Erzlaugung mit Salzsäure erhaltenen Chloride von Kupfer, Blei, Eisen, Zink oder Nickel durch fraktionierte Abkühlung ist im **D. R. P. 128 918** beschrieben. Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Ausfrierung der Laugen unter stufenweiser Steigerung der Abkühlung mehrmals nacheinander. **(D. R. P. 129 900.)**

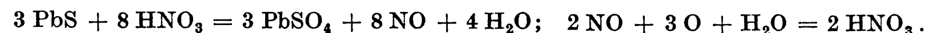
Über die Verwendung der Salpetersäure als Erzlaugungsmittel siehe die Angaben von **Büeler de Florin** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 588.** Die verschiedenen gebräuchlichen Prozesse, die jedoch nur dann mit Erfolg ausgeführt werden können, wenn keine andere Methode zum Ziele führt, und die Verwendung der Salpetersäure nur Mittel zum Zweck ist, wenn ferner die Säure restlos wiedergewonnen wird, lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

Bleierz nach **Kingsley:**



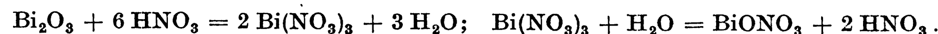
$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S;$$
$$Pb(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + 2\,NaNO_3; \quad 2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HNO_3.$$

Nach **Rankin:**



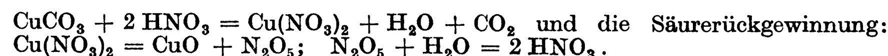
$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,PbSO_4 + 8\,NO + 4\,H_2O; \quad 2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Behandlung von Wismuterzen:



$$Bi_2O_3 + 6\,HNO_3 = 2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,H_2O; \quad Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3 + 2\,HNO_3.$$

Kupfererz nach **Büeler:**



$CuCO_3 + 2\,HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$ und die Säurerückgewinnung:
$Cu(NO_3)_2 = CuO + N_2O_5; \quad N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3.$

Die Beschreibung des **Pauling**schen Verfahrens der Aufschließung sulfidischer Erze mittels Salpetersäure findet sich in **[210].**

Zur Gewinnung von Metallen aus gerösteten schwefelhaltigen Erzen laugt man sie mit einer 2proz. Lösung von Ferrichlorid aus und erreicht so ohne Aufwand von Wärme eine erheblich größere Extraktionswirkung als mit einer konzentrierten Lösung. Überdies bilden sich keine basischen Salze, die Aufrechterhaltung der Lösung ist billig erreichbar, und sie kann selbst leicht wiedergewonnen werden. Nach einer Ausführungsform leitet man durch die Kathodenkammer des Behälters Seewasser und durch die Anodenkammer eisenhaltiges Wasser aus dem Bergwerk und setzt dem Erz im Rührbehälter die sich in den Anodenkammern bildende Ferrichloridlösung zu. **(D. R. P. 278 153.)**

Zur Gewinnung von Metallen behandelt man gewisse Erzpulver in Rollfässern mit dünner, schwach saurer Magnesium-, Calcium- oder Natriumchloridlösung und erhält so die Hauptmenge des Kupfers und Bleies in der Vorlauge gelöst. Dem Rückstand entzieht man mit Bromwasser unter Lichtabschluß das Gold vollständig und das Silber teilweise, wobei zugleich Kupfer, Zink und Zinn, die an Schwefel gebunden waren, in Lösung gehen und Bleisulfat zurückbleibt. Der Restrückstand wird zur völligen Lösung des Silbers und Bleies mit der Vorlauge extrahiert. Die drei Laugen werden nach der Bromregeneration mit Braunstein und Schwefelsäure wie üblich aufgearbeitet. **(D. R. P. 24 989.)**

Zur Gewinnung der Hydroxyde von Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Nickel und Kobalt und zur gleichzeitigen Abscheidung des Schwefels behandelt man die Schwefelmetallpulver im Digestionsfilter bei Gegenwart von Luft mit wässerigem Ammoniak und laugt das entstandene Hydroxyd mit Ammoniak aus. **(D. R. P. 163 473.)**

Ein Auslaugungsverfahren von Erzen durch Vermahlen in einer Lösungsflüssigkeit ist im **D. R. P. 129 584** beschrieben. Vgl.:

Verfahren zur Behandlung von heißen, gerösteten Erzen mit Flüssigkeiten, mit denen man die dünne Schicht des Röstgutes auf einer beweglichen Bahn gleichmäßig bespritzt oder begießt, um das folgende Auslaugen zu erleichtern, in besonderer Vorrichtung. **(D. R. P. 293 541.)**

Nach **A. P. 1 364 573** erwärmt man sulfidische Erze in geschlossenen Behältern mit Schwefelsäure und ozonisierter Luft und leitet das entstehende Schwefeldioxyd in Schwefelsäure ein, die dann in den Kreislauf zurückgeht.

17. Literatur und Allgemeines über Legierungen.

Ferum, G., Legierungen. Hannover 1912. — Krupp, A., Die Legierungen. Wien und Leipzig 1909. — Kaiser, W., Zusammensetzung der gebräuchlichen Metallegierungen. Halle a. S. 1911; ein Tabellenwerk, das die Zusammensetzung der wichtigsten Legierungen, leider ohne weitere Angaben über Herstellung, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften, enthält. Siehe ferner die betreffenden Kapitel in den metallurgischen Handbüchern. — Jänecke, E., Kurze Übersicht über sämtliche Legierungen. Leipzig 1910. Der Text ist (mit Berücksichtigung der Mischungen mit Phosphor, Arsen, Schwefel, Tellur) nach der Anzahl der in einer Legierungsreihe auftretenden Phasen angeordnet, so daß man bei Kenntnis des Schmelzdiagramms einer Legierungsreihe sofort die betreffende Literaturangabe findet. — Dessau, B., Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen. Braunschweig 1910. — Pancke, E., Legierungsmetalle, ihre Bestimmung usw. Halle a. S. 1914. — Kremann, R., Elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässeriger Lösung. Braunschweig 1914. — Reinglaß, P., Chemische Technologie der Legierungen. Leipzig 1919. — Ledebur, A., Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke. Bearbeitet von O. Bauer. Berlin 1919. — Schwarz, M., Die Legierungen. Stuttgart 1920.

Eine Übersicht über die Fortschritte auf dem Gebiet der Legierungskunde und Metallbearbeitung, besonders in Deutschland während des Krieges, bringt **E. H. Schulz, Metall u. Erz 17, 229 u. 251.**

Eine zusammenfassende Darstellung über die während des Krieges in Deutschland patentierten Legierungen findet sich in **Zeitschr. f. Metallkunde 1919, 53.**

Über Fortschritte auf dem Gebiete der Metallegierungen, ihre Eigenschaften im Zusammenhang mit ihrer Vorbehandlung und ihrer Zusammensetzung, siehe **Leon Guillet, Genie civil 65, 233 u. 251.**

Die Konstitution der Legierungen und das Patentrecht, siehe **W. Gürtler, Zeitschr. f. Angew. Chem. 26, I, 465.**

Über die Zusammensetzung erprobter Legierungen, erörtert **E. W. Kaiser** in **Metallurgie 1911, 257 u. 296.**

Eine ausführliche Abhandlung über Legierungen, die durch Zusätze eintretende Schmelzpunktserniedrigung, die Mischbarkeitsverhältnisse der Metalle und die Erstarrungserscheinungen, die Änderung der Eigenschaften eines sich legierenden Metalles mit Zugrundelegung vor allem der Kupfer-, Zinn-, Blei-, Zink-, Nickel- und Leichtmetallegierungen sowie ihre Herstellung, Verarbeitung und Untersuchung von **E. H. Schultz** findet sich in **Metall 1919, 3 ff.**

Über die Herstellung verschiedener Legierungen und ihre Verwendungsgebiete, siehe **Metalltechnik 1912, Nr. 46.**

Über Mangan-, Eisen- und Kupferlegierungen, siehe **Prieger, Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 811.**

Die Zusammensetzung der Legierungen für Buchsen zu Treibrädern, zu Futtern für Treibstangen, Bronze für Kugelventile, Pumpenkörper, Ventilkasten und Hahnfutter, zu Alarmpfeifen, Kolben, zur Montierung, Messing zu Blech und Draht, Zinnlot, leicht flüssige Legierungen, Kunstbronzen, Geschützmetall, Glockenmetall, Bronzen zum Ziselieren und Vergolden, Bronze der Statuen im Park zu Versailles und im Garten der Tuilerien, gegossen im Anfang des 18. Jahrhunderts, Münzlegierungen usw. ist in einer umfangreichen Arbeit von **Lafond** in **Dingl. Journ. 135, 269** angegeben.

Die einzelnen Legierungen finden sich nach ihrem Hauptbestandteilen angeordnet bei den betreffenden Metallen. Legierungen mit drei und mehr Komponenten wurden den Mengenverhältnissen entsprechend, jenen mit zwei Bestandteilen angereiht, Silberbronze findet sich daher im Kapitel Kupfer-Zinn, eisenhaltiges Messing im Abschnitt Kupfer-Zink usw. Eine strenge Scheidung ließ sich natürlich nicht durchführen und es empfiehlt sich daher auch, die einzelnen Metallkapitel bzw. das Register durchzusehen.

Mangels anderer Kennzeichen sind die Legierungen im Inhaltsregister nach den Mengenverhältnissen der Bestandteile angeordnet, so daß man also, z. B. Babittmetall, mit einem Gehalt von rund 78% Blei, 18% Antimon und 4% Zinn unter Blei-Antimon-Zinnlegierung findet. Die edelmetallhaltigen Legierungen bilden, auch wenn der edle Bestandteil gegenüber den anderen Komponenten der Menge nach zurücktritt, eine Ausnahme. Sie wurden, da sie weniger häufig auftreten, in eigenen Kapiteln **[357 ff]** übersichtlich vereinigt, um zugleich die Legierungskapitel der anderen Metalle zu entlasten.

Eine Einteilung der Metallegierungen bringt **H. Wachenfeld** in **Gießerei-Ztg. 1921, 425.**

Legierungen sind feste oder flüssige Gemische, Lösungen mehrerer, mindestens zweier in chemisch nachweisbarer Menge vorhandener Metalle. Auch Metalloide (Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff) können Bestandteile von Legierungen sein, ebenso wie die wasserstoffhaltigen Metalle und Antimon zu den Legierungsmetallen zählen, wenn der metallische Charakter der betreffenden Verbindung gewahrt bleibt. Im Sinne dieser Definition sind praktisch auch die meisten Metalle selbst Legierungen, da sie fast immer Fremdbestandteile in chemisch nachweisbarer Menge enthalten. Eine Ausnahme macht nur das für gewisse Zwecke hergestellte chemisch reine Elektrolytkupfer. Je nach dem Verwendungszweck sind die Anforderungen an die Beschaffenheit der Legierungen sehr mannigfaltig: Für den Glockenguß ist eine Verbindung von reinstem

Klang, für das Kunstgewerbe eine bestimmte Farbe von bestimmter Angreifbarkeit durch die Atmosphärilien (Patinabildung) erwünscht, und weiter sind Festigkeit, Härte, Geschmeidigkeit, Gießbarkeit, Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme charakteristische Eigenschaften, die die Auswahl einer Legierung bedingen. **(A. Siewerts, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1595.)**

Die Legierungen mit Quecksilber heißen Amalgame.

Es legieren sich aber nicht alle Metalle miteinander; einige gehen leicht und in allen Gewichtsverhältnissen Lösungen miteinander ein, andere nur in beschränkten Mengenverhältnissen. So legieren sich in jedem Verhältnis, z. B. Kupfer mit Gold, Silber, Zink, Zinn, Nickel, Antimon usw.; Gold mit Silber, Zink, Zinn; Silber mit Blei und Zink usw. Nur in bestimmten Mengenverhältnissen legiert sich Eisen mit Zink, Zinn, Wismut; Zink mit Wismut, Blei usw. Fast gar nicht legiert sich Eisen mit Blei und Silber; Nickel mit Blei.

Nach **W. Spring** findet, wenn man Metalle in feinster Pulverform, sehr hohen Drucken aussetzt, eine legierungsartige, innige Vereinigung (als chemische Reaktion bezeichnet) statt. Es gelang so, aus Wismut, Cadmium und Zinn unter 7500 Atm. Druck Woodsches Metall zu erhalten; Messing bildete sich nur schwierig, weil das spez. Gewicht der Legierung jenem vom Kupfer oder Zink annähernd gleich ist, während zur Erzielung des Erfolges das spezifische Gewicht des Endproduktes größer sein muß als das des Pulvergemisches. **(Ber. 1882, 595.)**

In ähnlicher Weise gelang es **B. Guertler**, durch Erhitzung von Blei- und Eisenpulver in innigem Gemenge auf 250—300° und heißes Einstampfen der Masse in feste Formen kompakte Gemenge herzustellen, die sonst aus dem Schmelzfluß nicht darstellbar sind, weil die Metalle sich nicht mischen. Man kann so ein billiges Material für Lagermetalle gewinnen. **(Metallurgie 1910, 264.)**

Zur Herstellung sonst nur schwierig erhaltbarer Legierungen niedrig siedender Metalle wie Quecksilber, Kalium, Natrium, Cadmium und Zink mit Eisen, Nickel oder Mangan in beliebigen Mischungsverhältnissen, bewirkt man das Zusammenschmelzen der Metalle durch Erhitzen unter Druck. **(D. R. P. 309 114.)**

Die Eigenschaften der Legierungen und der Metalle, aus denen jene zusammengesetzt sind, halten einander die Mitte, so daß man, je nach Art und Mengenverhältnis der legierten Metalle, Stoffe mit technisch verschieden wichtigen Eigenschaften darstellen kann.

Der Schmelzpunkt der Legierungen ist niedriger als der Mittelwert aus den Schmelztemperaturen der einzelnen Bestandteile, ja oft niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden Metalls. So schmilzt das Rosesche Metall (8 Tl. Blei, 8 Tl. Wismut, 3 Tl. Zinn) schon bei 95°, das Woodsche Metall (8 Tl. Blei, 4 Tl. Zinn, 15 Tl. Wismut, 3 Tl. Cadmium) schon bei 68°, also bei niedrigerer Temperatur als das Wasser siedet, obwohl die Schmelzpunkte für Wismut 260°, Cadmium 320°, Blei 330°, Zinn 230° sind.

Über die Beziehung des Schmelzpunktes der Metalle zu ihrer Legierungsfähigkeit berichtet **H. Goldschmidt in Metallurg. Chem. Eng. 1911, 348.** Verf. weist z. B. daraufhin, daß kohlenstofffreies Chrom sich trotz des hohen Schmelzpunktes, ebenso wie das aluminothermisch hergestellte Ferrotitan und ähnlich wie Mangan mit Kupfer, leicht mit Stahl legiert, und daß sich andererseits eine Legierung von Kupfer und Blei nicht herstellen läßt, während Platin sich mit Zinn und Blei schon bei der Schmelztemperatur dieser Metalle vereinigt. Kohlenstofffreie Metalle legieren sich leichter als kohlenstoffhaltige, da diese Carbide enthalten, trotzdem der Schmelzpunkt der Carbide niedriger ist.

Man kann Legierungen aus für sich höher schmelzenden Metallen schon bei recht niederer Temperatur erhalten. So schmelzen z. B. Zinn mit Blei zusammen, wenn man beide Metalle bei 190—200° zur Berührung bringt, z. B. das Zinn auf eine 190° warme Bleiplatte legt.

Beim Erstarren geschmolzener Legierungen scheiden sich oft am Anfang Massen aus, die anders zusammengesetzt sind, als die, welche in flüssigem Zustande bleiben und erst bei stärkerer Abkühlung erstarren. Man nennt diesen Vorgang Saigerung. Sie wird befördert durch langsame Abkühlung und behindert durch rasche, deshalb tritt sie in der Mitte der Schmelzgefäße stärker auf als am Rande. Benutzt wird die Saigerung hüttenmännisch beim Trennen des Silbers vom Blei. Aus der geschmolzenen Legierung des Silbers und Bleis krystallisieren zuerst silberarme Klumpen aus, eine silberreiche Legierung bleibt flüssig, und das Silber wird so durch öfteres Auskrystallisieren angereichert.

Die Festigkeit eines Metalls wird durch Legierung desselben mit einem anderen gesteigert, wenn der Zusatz eine gewisse Menge nicht überschreitet. So steigert der Zusatz von 1 Tl. Zinn zu 5 Tl. Kupfer die Festigkeit des letzteren auf etwa das Doppelte. Ebenso wird die Festigkeit des Kupfers durch Zusätze von Aluminium, Zink, Nickel usw. erhöht. Die Festigkeit des Eisens wird gesteigert durch Mangan, Chrom, Kohlenstoff, Silicium, denn auch Metalloide können Legierungen mit Metallen eingehen. Zum Silber und Gold der Münzen wird Kupfer zugesetzt, um die Festigkeit auf das Doppelte zu erhöhen. Überschreitet der Zusatz eines Metalls in einer Legierung ein bestimmtes Maß, so nimmt die Steigerung der Festigkeit sehr rasch ab; so hat das Eisen bei einem Kohlenstoffgehalt von 1—1,5% die größte Festigkeit, während Eisen mit 3% Kohlenstoff weniger fest ist, als solches mit nur 1%.

Ebenso wie die Festigkeit wird die Härte der Metalle durch Legierung gesteigert, während Zähigkeit und Dehnbarkeit vermindert werden; so wird Kupfer durch geringe Mengen Blei, Antimon, Arsen, Wismut stark verändert und ebenso Eisen schon durch 0,1% Phosphor.

Kupferlegierungen werden mit zunehmendem Gehalt an Zinn steigend härter, ebenso, jedoch viel kräftiger, wirkt Aluminium in der Menge über 8%, während Zink und Nickel nur geringen Einfluß auf die Kupferhärte ausüben. Besonders ausgeprägt ist die härtende Wirkung des Magne-

siums. In Zinnlegierungen erhöht ein Bleizusatz von 8—15% die Härte auf das Doppelte, und ähnlich wirkt auch Kupfer bis zu 8%, und von da auch bei höheren Konzentrationen weiter härtesteigernd (ebenso verhält sich Antimon), während Zinnlegierungen mit hohem Bleigehalt allmählich wieder weicher werden. Weiter erhöhen Aluminium oder Magnesium in der Menge von 0,5% die Zinnhärte um das 2—3fache, ebenso wie 1—8% Antimon in Legierung mit Blei die 2—3fache, 15—30% die 3—5fache Härtesteigerung bewirken. Zink wird in der Härte durch Antimon, mehr noch durch Kupfer und am meisten durch Magnesium gesteigert; 0,25% Mg, ebenso wie dieselbe Cadmiummenge erhöhen die Zinkhärte um 50%, und sind einem 4proz. Kupferzusatz gleichwertig. Schließlich wird Aluminium allein oder in Legierung mit Kupfer durch Zinn fast gar nicht, durch Zink wenig, durch Kupfer, besonders aber durch Magnesium (Magnalium), beträchtlich in der Härte beeinflußt. **(P. Ludwik, Z. Ver. d. Ing. 1917, 549.)**

Über die Härte binärer und ternärer Legierungen der technisch wichtigsten Metalle, außer Eisen, namentlich der Lagermetall- und Hartbleilegierungen, siehe die ausführliche Arbeit von **P. Ludwik** in **Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 161.**

Die Leitfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektrizität wird durch Legierung vermindert.

Die Farbe der Legierungen ist verschieden, je nach ihrer Zusammensetzung, aber ohne gesetzmäßige Abhängigkeit von den Mengenverhältnissen, da einzelne Metalle, wie Nickel, Zinn, Aluminium, stärker färbende Kraft besitzen als andere, etwa Gold.

Auch durch Zusatz von Metallverbindungen (z. B. Schwefelstrontium) zu geschmolzenen Metallen lassen sich lebhaft gefärbte und zugleich widerstandsfähige Legierungen herstellen. **(D. R. P. 34 715.)** Eine derartige Metallsulfid-Kittmasse vom Sch.-p. 110—170° die legierungsartige Eigenschaften besitzt, als Abformungsmittel und zur Schwefelung orgarnischer Stoffe dienen kann (vgl. **Lange,** Die Schwefelfarbstoffe, Leipzig 1912, S. 193), das sog. Spencemetall erhält man nach **E. P. 1489/1873** und **1838/1880** durch Zusammenschmelzen von Eisen-, Zink- und Bleisulfid mit Schwefel.

Beim Legieren der Metalle in verschiedenen Mengenverhältnissen ergibt sich folgende Farbenskala: Blau: aus 75 Tl. Gold und 25 Tl. Eisen. Braun: aus Kupfer-Nickel-Aluminiumlegierung. Gelb, hell: 75 Tl. Kupfer, 25 Tl. Zink; dunkel: 33 Tl. Kupfer, 67 Tl. Zink; goldgelb: Messing-Nickel-Platin-Gold-Silberlegierung; rotgelb: 1 Tl. Gold, 1 Tl. Kupfer. Grau: 60 Tl. Kupfer, 40 Tl. Zinn oder 94 Tl. Gold, 6 Tl. Eisen. Grün, hell: 60 Tl. Gold, 40 Tl. Silber oder 75 Tl. Gold, 16 Tl. Silber, 9 Tl. Cadmium; dunkel: 74,6 Tl. Gold, 11,4 Tl. Silber, 9,7 Tl. Kupfer, 4,3 Tl. Cadmium. Orange: 63 Tl. Kupfer, 5 Tl. Zinn, 12 Tl. Zink. Rot, rosa: 78 Tl. Gold, 22 Tl. Aluminium oder 75 Tl. Gold, 20 Tl. Silber, 5 Tl. Kupfer; gelbrot: 85 Tl. Kupfer, 15 Tl. Zink oder 93 Tl. Kupfer, 7 Tl. Zinn; rotgelb: 90 Tl. Kupfer, 10 Tl. Zink oder 85 Tl. Kupfer, 15 Tl. Zinn; dunkelrot: 80 Tl. Gold, 20 Tl. Aluminium oder 75 Tl. Gold, 25 Tl. Kupfer; blaurot: 76 Tl. Kupfer, 24 Tl. Zinn. Violett: hell: 90 Tl. Gold, 10 Tl. Aluminium; dunkel: 50 Tl. Gold, 50 Tl. Aluminium.

18. Herstellung von Legierungen, allgemeine Verfahren.

Ursprünglich stellte man die Legierungen direkt aus den Erzen dar, in neuerer Zeit vereinigt man die Metalle in flüssigem Zustande oder löst ein festes Metall in einem flüssigen (Kupfer in Zink, Natrium in Quecksilber, Gold in geschmolzenem Antimon) oder man bildet sie nach dem **Goldschmied**schen aluminothermischen Verfahren. So verarbeitet man zur Herstellung der Legierungen z. B. von Eisen, Wolfram und Chrom, aus deren Oxyden auf aluminothermischem Wege chemische Verbindungen dieser Metalle mit oder ohne Zusatz auch anderer zur Legierung gehörigen Metalle. **(Norw. P. 31 889.)**

Oder man preßt die zu legierenden Metalle in Form grober Metallpulver unter hohem Druck zusammen [17] und erhält dann Metallblöcke, die alle Eigenschaften der aus den Schmelzen gewonnenen Legierungen zeigen. So konnte **Spring** Messing und Bronze, Woodsches und Rosesches Metall darstellen, und auch die Fabrikation der Gefäße für die Konzentration von Schwefelsäure durch Zusammenwalzen von Platin mit Gold unter hohem Druck bietet ein Beispiel für die Gewinnung von Legierungen auf dem genannten Wege.

Andere Legierungen, wie Silicium-Kupfer, werden im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen. Manche Phosphorlegierungen werden gewonnen durch Einleiten von Phosphordämpfen in das geschmolzene Metall oder durch Reduktion von Phosphaten mittels Kohle bei Anwesenheit des betreffenden Metalles. Am einfachsten ist es die Metalle in einer Metallschmelze zu lösen. So brikettiert man z. B. Eisen-, Stahl- oder andere Metallspäne unter Druck in der Glühhitze und verschmilzt bzw. legiert die Briketts dadurch, daß man sie Eisen- oder Stahlbädern zusetzt. **(D. R. P. 304 872** und **305 846.)**

Schließlich bietet auch die elektrolytische Abscheidung der Metalle einen Weg zur Herstellung von Legierungen. So werden z. B. Kupfer und Zink aus einer cyankalihaltigen Lösung als Messing niedergeschlagen, und auch die gewöhnliche Vernickelung, Versilberung und Vergoldung der z. B. mit Kupfer überzogenen Eisengegenstände ist eine Legierungsbildung. **(A. Sieverts, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1595,** daselbst anch zahlreiche Literaturangaben.)

Viele Metalle, die zu Legierungen verwendet werden, haben starke Affinität zum Sauerstoff, und würden deshalb in ihren Legierungen leicht als Oxyde auftreten, z. B. Kupfer, Nickel, Blei, Zinn usw. Man setzt deshalb bei der Erzeugung der Metallegierungen Desoxydationsmittel

zu, die den Sauerstoff an sich binden. Als solche dienen Silicium, Mangan, Phosphor, Aluminium, in neuerer Zeit Magnesium; auch Zink, das in vielen Legierungen vorkommt, hat eine gewisse desoxydierende Wirkung. In den Eisenlegierungen sind diese sauerstoffbindenden Substanzen ohnehin vorhanden, zu den übrigen Metallegierungen werden sie zugesetzt.

Nach **A. P. 1 355 532** erzeugt man aus den Oxyden der zu legierenden Metalle mit Kohle zunächst Carbide, die dann im Vakuum mit einem dieser Metalloxyde geschmolzen werden.

Zur Herstellung von Metallegierungen unter gleichzeitiger Befreiung der Schmelze von Verunreinigungen setzt man einer geschmolzenen Metallmasse, deren Hauptbestandteil ein höheres Atomgewicht als 41 besitzt, die zu legierenden Metalle, deren Atomgewicht ebenfalls höher als 41 ist, als Fluorverbindungen zu, wobei das Fluor sich, freiwerdend, mit dem Phosphor, Schwefel und Arsen zu gasförmigen, entweichenden Verbindungen vereinigt, so daß jene das Metall nicht verunreinigen können. Je nach dem Material verarbeitet man, z. B. bei Bereitung von Manganstahl, Manganfluorid oder -sesquifluorid, für Werkzeugstahl Wolframfluorid oder irgendeine Fluorwolfram- oder Oxyfluorwolframverbindung. **(D. R. P. 286 556.)**

In **D. R. P. 138 808** ist ein Verfahren zur Herstellung möglichst kohlenstofffreier Metalle beschrieben. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man das hocherhitzte Metall oder Metalloid mit heißen Oxydschichten zusammenbringt, in denen der Kohlenstoff oxydiert wird. Dieses Verfahren läßt sich auch zur Erzeugung von Legierungen benützen. Nach dem Zusatzpatent legt man eine Schicht beliebiger Metalloxyde oder auch eine Carbonatschicht statt der Oxyde jener Metalle vor, die den hineingetriebenen Metallen entsprechen. Man läßt also die hocherhitzten verunreinigten Metalle durch jene Oxydschicht streichen, und kann so Legierungen mit Metallen erzeugen, die im Erzeugungsgemisch oder im Rohmetall nicht enthalten sind, erhält also, z. B. beim Durchtreiben des Reaktionsproduktes von Manganoxyd und Kohle durch eine Kupferoxydschicht Mangankupfer. **(D. R. P. 161 559.)**

Ein Verfahren zum Legieren verschieden schwerer Metalle ist dadurch gekennzeichnet, daß man das auf dem Schmelztiegelboden aufgeschichtete Leichtmetall mit Bruchstücken des schweren Metalles bedeckt, die Zwischenräume durch geschmolzenes schweres Metall ausfüllt und dann das Ganze verschmilzt. Es wird so vermieden, daß z. B. Magnesium als Leichtmetall an die Oberfläche des Bades gelangt, auch läßt sich Hartblei mit hohem Antimongehalt auf diesem Wege leicht herstellen. **(D. R. P. 163 411.)**

Zur Herstellung von Metallegierungen, deren einzelne Bestandteile weit voneinanderliegende Schmelzpunkte besitzen, führt man das Metall von niedrigerem Schmelzpunkt in Hohlkörpern aus Sorelzement in das geschmolzene Metall ein. Die Wandungen dieses Hohlkörpers widerstehen der Wärmewirkung längere Zeit, und das eingeschlossene Metall kommt nach Zerstörung des Bindemittels in geschmolzenem Zustande mit dem umgebenden Metall zur Legierung, so daß nicht ungeschmolzene Metallteile an die Oberfläche gelangen und daselbst verbrennen können. **(D. R. P. 272 727.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Metallegierungen aus Metallen mit hohen Schmelzgradabständen, ist dadurch gekennzeichnet, daß man mittels Injektors, Gebläses, Spreng-, Schuß- oder Explosionswirkung staubförmiges, schwer schmelzbares Metall unter die Oberfläche des oder der am leichtesten schmelzenden, flüssigen Metalle unter Druck einführt. Man kann so z. B. bis zu 30% Wolfram mit Blei legieren, und auch andere auf gewöhnlichem Wege nicht darstellbare Blei-, Zinn- oder Zinklegierungen mit Wolfram und Molybdän erzeugen. **(D. R. P. 274 137.)**

Bei Herstellung von Metallegierungen überzieht man das Legierungsschrot im Rollfaß mit Graphit und preßt oder gießt das Material in Formen. **(D. R. P. 332 914.)**

Zur Erzeugung von Metallegierungen auf elektrolytischem Wege schlägt man die einzelnen Metalle in dünnsten Schichten abwechselnd aufeinander und das Ganze auf einem Rotationskörper oder auf Drähten oder Bädern als Unterlage nieder. Zwischen die einzelnen Bäder schaltet man Preß-, Glätt- und evtl. Waschoperationen ein, erhitzt dann das fertige, aus sehr vielen übereinanderliegenden Schichten bestehende Stück zur innigeren Legierung der Metalle auf geeignete Temperaturen, und erhält so Körper auch aus solchen Metallen, die sich durch Zusammenschmelzen bzw. Lösen im flüssigen Metall nicht mischen lassen. **(D. R. P. 249 778.)**

S. J. Goode verfuhr zur galvanischen Ablagerung von Legierungen in der Weise, daß er Platten aus den niederzuschlagenden Metallen je nach Farbe und Zusammensetzung der zu fällenden Legierung verschieden tief in den Elektrolyten, bestehend aus einer Lösung derjenigen Metalle, aus welchen die Legierung zusammengesetzt sein sollte, eintauchte. Wurde z. B. die gefällte Messinglegierung zu hell, so senkte man das Kupferblech entweder tief in die Flüssigkeit ein oder näherte es dem Gegenstande, oder es wurde das Zinkblech aus der Flüssigkeit mehr herausgezogen oder von dem Gegenstande weiter entfernt, wodurch verhältnismäßig mehr Kupfer gefällt, folglich die Farbe der Legierung dunkler wurde. **(Dingl. Journ. 147, 209.)**

Die einzelnen Legierungen finden sich im speziellen Teil ab [112].

19. Scheidung und Ersatz von Legierungsbestandteilen. — Altmetallverarbeitung.

Die wirtschaftliche Verwertung der Eisen- und Metallspäne sowie ähnlicher Abfälle beschreibt **R. Phillipp** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 102, 231 u. 241.**

Über die Verwertung von Aluminium-, Kupfer-, Blei-, Zinn-, Zink-, Messing- und Bronzeabfällen, siehe **O. Bertoya** in **Metal Ind. 16, 445.** — Die Aufarbeitung von aluminiumhaltigen

Abfällen ist schwierig, da die Schmelzen, wenn sie auch nur wenig überhitzt werden, Störungen beim Guß verursachen.

Die Verarbeitung von Metallabfällen, speziell der Edelmetalle, des Kupfers, Bleies, Zinks und Zinns, und die wirtschaftliche Bedeutung der rationellen Verarbeitung erörtert **D. M. Lidell** in **Min. Journ. 93, 452.**

Über die Verwertung von Abfällen und Rückständen in Metallgießereien schreibt **C. Diegel** in **Der Betrieb 1920, 62.**

Die Art der Abfälle in der Messing- und Neusilbergießerei, ihre Entstehung und die Herabminderung des Anfalles bespricht **Kroll** in **Gießereiztg. 1921, 275 ff.**

Eine Vorrichtung zum Trennen von Rot- und Weißmetall durch Ausschmelzen des leichter schmelzbaren Weißmetalls aus dem Gemisch bei der eine Siebvorrichtung verhindert, daß das Rotmetall zugleich mit dem geschmolzenen Weißmetall durch das Sieb geht und das Weißmetall verunreinigt, ist in **D. R. P. Anm. K. 46393, Kl. 40b** beschrieben.

Eine andere Vorrichtung zum Zerlegen verschieden zusammengesetzten Schmelzgutes in seine Bestandteile durch Wegschmelzen des niedriger schmelzenden Teiles ist im **D. R. P. 260 770** beschrieben.

Vgl.: Vorrichtung zum Trennen von Rot- und Weißmetall durch Ausschmelzen des leichter schmelzbaren Weißmetalles in einem Ofen mit besonders eingerichtetem Plansieb. **(D. R. P. 261 262.)**

Ferner: Vorrichtung zum Trennen von Rot- und Weißmetall durch Ausschmelzen. **(D. R. P. 261 262.)**

Verfahren und Einrichtung zur Wiedergewinnung von Leichtmetallen aus Spänen, Rückständen und Aschen durch Schmelzen dieser Stoffe mit Salzen sind dadurch gekennzeichnet, daß man das Schmelzgut allmählich in dem Maße als es schmilzt und seine Verunreinigungen oxydischer Natur an das Salzbad abgibt, nach und nach in geringen Mengen in dieses einführt. **(D. R. P. 318 304.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man beim Zusammenschmelzen der Leichtmetallspäne, Aschen oder Krätzen als Lösungsmittel Steinsalz, und gewinnt dadurch, daß man die Schmelzmasse nach dem Erkalten in Wasser bringt, neben den Metallen auch noch das Lösungsmittel zurück. **(D. R. P. 320 220.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Verwertung von bei der Verwendung von Weißgutlagermetallen abfallenden Rückständen und sonstigem zinn- oder bleihaltigem Abraum durch Abschmelzen der leicht schmelzbaren Metalle sind in **D. R. P. 323 592** beschrieben. S. a. Weißblechentzinnung. **[301.]**

Das Chlorzink ist ein gutes Lösungsmittel für Kupfer, nicht aber für Silber, daher aus einem Gemenge von Kupfer- und Silberfeile durch Chlorzinklösung das Kupfer ausgezogen werden kann; auch aus silberplattierten Kupferblechen kann durch Eintauchen in Chlorzinklösung das Kupfer herausgelöst und das Silber freigelegt werden. **(Dingl. Journ. 126, 432.)**

Zur Scheidung von Drehspänen aus Bronzekörpern mit einer Auskleidung von Weißmetall, enthaltend 56 Tl. Kupfer, 34 Tl. Zinn und je 3—4 Tl. Antimon und Blei (neben Fe und Zn), verschmilzt man das Material sulfierend mit Bleiglanz und sorgt durch gleichzeitige Erzeugung von Natriumsulfid dafür, daß in Wasser lösliche Sulfosalze erhalten werden, um eine Trennung der Sulfide zu ermöglichen. Bei der folgenden Laugung erhält man zwar das Kupfer vollständig in Sulfid übergeführt, gleichzeitig aber gehen auch große Mengen Zinn in dem geschmolzenen Sulfid und Antimon im Blei in Lösung, und wenn man daher auch aus dem erhaltenen Stein 93% des in ihm enthaltenden Zinns mittels verdünnter Schwefelnatriumlösung extrahieren kann, so bietet das Verfahren doch gegenüber den bekannten Saigerungsmethoden keine besonderen Vorteile. **(T. Watanabe, Metallurg. Chem. Eng. 1905, 145.)**

Zum Entkupfern von Legierungen, die etwa 30—70% Zinn, 10—25% Antimon, 5—45% Blei, 15,40% Kupfer und bis zu 3% Eisen enthalten, oxydiert man das Material in einem deutschen Treibofen, dessen Herd bei einer bleiarmen Legierung aus Schamotte, bei bleireichem Material aus Kalk besteht, und extrahiert die erhaltenen gemahlenen Oxyde mit heißer 50proz. Essigsäure, wobei alles Kupfer oder Blei in Lösung geht. **(D. R. P. 195 792.)**

Vgl.: Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von Metallabfällen mit Säuren oder mit sauren Laugen, bei dem die Abfälle in schüttelnder Bewegung durch die Säure- bzw. Laugebehälter geführt werden. **(D. R. P. 258 262.)**

Nach **Ö. P. Anmeldung 1958/07** wird das Kupfer aus kupfer- und eisenhaltigen Werkstättenabfällen zu seiner Wiedergewinnung zunächst mechanisch oder magnetisch von den groben Eisenstücken befreit und sodann durch Behandlung des Rückstandes mit Schwefelsäure und Braunstein ausgelaugt.

S. a. unten das **Pauling**sche Verfahren der Trennung gemischter oder legierter Metallabfälle mittels Salpetersäure. Vgl. **[210.]**

Zur Trennung von Metallgemengen, z. B. zur Scheidung von Drehspänen aus Lagermetall und Rotguß, bringt man das Material nach **D. R. P. 97 737** in geschmolzenes Paraffin und erhitzt auf den Schmelzpunkt der niedrig schmelzenden Legierung.

Um Messingabfälle von Eisen zu befreien bedient man sich, wenn es nicht möglich ist, das Eisen magnetisch zu entfernen, nach **Techn. Rundsch. 1907, 219** am besten des Schwefels. Man schmilzt die Abfälle, schäumt, um den größten Teil des Eisens zu entfernen, die Schmelze, an deren Oberfläche sich das Eisen ausscheidet, ab und wirft nun Schwefelstangen in die geschmolzene Masse, während man fortgesetzt umrührt. Wenn auf diese Weise für 45 kg Metall etwa

0,45—0,90 kg Schwefel beigegeben sind, schäumt man abermals ab, fügt 28 g Phosphorzinn oder Phosphorkupfer zu und erhält so eine zum Gießen fertige Masse.

Zur Aufarbeitung der nach dem Kriege massenhaft vorhandenen, aus Zink und etwa 3% Aluminium und 6% Kupfer bestehenden Zünderlegierungen verschmilzt man das Metall zur Entfernung des Aluminiums bis auf Spuren mit Natronsalpeter und Kochsalz oder Pottasche als Flußmittel. Andere Raffinierverfahren gaben nach **J. Czochralski** und **E. Lohrke** keine befriedigenden Ergebnisse, während die Schmelze mit Perchlorat statt des schwer beschaffbaren Salpeters und denselben Flußmitteln zu noch günstigeren Resultaten führte. **(Zeitschr. f. Metallkunde 12, 145 u. 209.)**

Zur Wiedergewinnung des Kupfers und Quecksilbers aus Ausschußsprengkapseln behandelt man diese in einer Mischtrommel mit heißem Wasser und Sodalösung. **(D. R. P. 298 860.)**

Zur Verarbeitung von Metallegierungen auf ihre Bestandteile, z. B. von Messing, erhitzt man dieses mit Alteisen gemischt im Luftstrom, wobei zweckmäßig zur Verschlackung des Eisenüberschusses Quarzsand zugesetzt wird, und verbläst bis 85% des Kupfers als 99proz., zinkfreies Material und 71% des Zinks als Zinkoxyd abgeschieden sind. Bei der Verarbeitung von Bronze muß man mehr Eisen zusetzen, das Zinn geht dann in die Schlacke. Bei der Behandlung von Nickelbronze oder Neusilber gewinnt man nach diesem Verfahren Kupfer-Nickellegierungen, die elektrolytisch zerlegbar sind. **(D. R. P. 299 634.)**

Nach einem Ref. in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 197** wird Altnickel, nachdem man es nach Möglichkeit auf mechanischem Wege von Kupfer, Messing und anderen Beimengungen befreit hat, zur Wiederverwertung des Nickels (beispielsweise zur Herstellung von Anoden) mit einem Gemenge von 2 Tl. Kalk und 1 Tl. Flußspat als Flußmittel im hessischen Tiegel geschmolzen, worauf man nach Entfernung der Schlacke das geschmolzene Metall in Sandformen gießt.

Zur Raffination der Abfälle von gelötetem Kupfer, die wegen des Gehaltes von etwa 1% Blei Schwierigkeiten bereitet, bläst man zur Entfernung der Verunreinigungen in das im Flammofen geschmolzene Metall Luft ein und bringt gleichzeitig zur Abscheidung des Arsens etwa 1% Soda auf die Oberfläche des Metalles. **(Zentralbl. 1920, IV, 289.)**

Zur Gewinnung der wertvollen Begleitmetalle aus Metallegierungen schmilzt man diese, verschlackt die Begleitmetalle, schmilzt die Schlacke reduzierend und elektrolysiert die hierbei erhaltene gelöste Metallegierung. Man kann so das Kupfer einer Schwarzkupferlegierung als Elektrolytmetall erhalten, wobei man nur Sorge tragen muß, daß der Kupfergehalt der Lauge eine gewisse Grenze nicht unterschreitet. Man setzt daher zeitweise Kupfersulfat zu und zieht die die Verunreinigungen und die Wertmetalle enthaltende Lauge zeitweise ab, um sie in einer angegliederten Laugerei weiter zu verarbeiten. Nach einer Abänderung des Verfahrens gewinnt man das zur Regenerierung des Elektrolyten nötige Kupfersulfat durch Behandlung der Abfallschlacke, die in dem Schmelzofen der Originallegierung gewonnen wird, mit jener abgezogenen Elektrolysenlauge. **(D. R. P. 301 265 u. 312 394.)**

Zur Entfernung und Ersetzung einzelner Bestandteile einer Kupferlegierung, z. B. des Zinks im Messing, verschmilzt man die Legierung mit einem Flußmittel und einem Metallchlorid (-sulfid, -oxyd), deren Bildungswärme geringer ist als die der entsprechenden Verbindung des zu ersetzenden Metalles, so daß die Base der reduzierten Metallverbindung in die Legierung eintritt, während das zu entfernende Metall mit dem freiwerdenden Chlor verbunden in die Schlacke geht. Um demnach im Messing das Zink durch Blei zu ersetzen, verschmilzt man die Legierung bei Gegenwart eines Flußmittels mit Bleioxyd. **(D. R. P. 150 446.)**

Ein neuartiges Verfahren der Abtrennung einzelner Metalle aus Legierungslösungen auf elektrolytischem Wege (System **Pauling, D. R. P. 363 953**) beruht auf der Abscheidbarkeit des edleren Metalles einer Legierung, z. B. des Kupfers aus Messinglösungen, auf der Kathode, wenn man den schwefelsauren Elektrolyten der Elektrolyse mit begrenztem Potential unterwirft. Die verbleibende Zinksulfatlösung wird nach genügender Anreicherung und Enteisenung durch Eindampfen auf Zinkvitriolkrystalle verarbeitet. — Das Verfahren wird in Deutschland im großen Maßstabe ausgeführt.

Metalloberflächenbehandlung.

20. Literatur und Allgemeines über Metalloberflächenbehandlung.

Buchner, G., Die Metallfärbung und deren Ausführung mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. Berlin 1914. — Beutel, E., Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, ein Werkstättenbuch für Gewerbetreibende, Industrielle und Künstler. Wien und Leipzig 1913. — Ledebur, A., II. Bd. der Metallurgie: Metallverarbeitung. Braunschweig 1882. Das Buch zeichnet sich besonders durch die zahlreichen Literaturnachweise aus, die ein vollständiges Bild über das Gebiet bis zum Jahre 1880 geben. — Hartmann, F., Das Färben der Metalle. Wien und Leipzig 1912. — Buchner, G., Das Ätzen und Färben der Metalle. Berlin 1920. — Walter, B., Die Oberflächen- und Schillerfarben. Braunschweig 1895. — Bergmann, H., Chem. techn. Rezeptbuch f. d. Metallind. Wien und Leipzig 1904. — Krause, H., Metallfärbung. Die wichtigsten Verfahren zur Oberflächenfärbung von Metallgegenständen. Berlin 1922.

Über die Fortschritte der chemischen Metallbearbeitung und verwandter Zweige, siehe z. B. **Stockmeier, Chem.-Ztg. 1911, 748 u. 765** und **1913, 1454.** Der Artikel befaßt sich mit den Vorbereitungsarbeiten der Galvanotechnik mit den Elektroplattierungsverfahren, mit Metallfärbungen und der Herstellung und Verwendung von Bronze- und Blattmetall.

Die Metallfärbung und ihre Geschichte beschreibt **G. Buchner in Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 245 ff.**

Über die mechanische und chemische Färbung feiner Metalle zu Verzierungszwecken, siehe **Farbenztg. 1911, 2118.**

In **Metalltechnik 1913, 163 ff.** findet sich eine längere Abhandlung von **F. Roth** über Metallfärbungen in der Beleuchtungsindustrie, für die als Grundmetalle neben Eisen und Zinkguß, vor allem Kupfer und seine Legierungen, in Betracht kommen. Es finden sich Vorschriften zur Erzeugung von Schwarzfärbungen (mit Kupfercarbonat, Schwefelkalium, Kaliumpersulfat, im Arsenbad), Antikfärbungen (Schwefelleber- oder Arsenbad) und Patinafärbungen.

Über das gesamte Gebiet der Herstellung von Überzügen auf Metallen durch Emaillierung, Lackierung, Metallisierung usw. der unveränderten oder gebeizten bzw. gebrannten Oberflächen unterrichtet eine Aufsatzfolge von **O. Prager in Seifensd.-Ztg. 1918, 40 ff.**

In **Elektrochem. Zeitschr. 18, 274** beschreibt **V. Paissakowitsch** seine Untersuchungen über anodische Metallfärbungen in ammoniakalischen Bädern.

Über die Beziehungen von Metallfärbungen und galvanischen Metallniederschlägen zu kolloidchemischen Vorgängen unter Hinweis auf die unbewußte Leitung der japanischen Färbemethoden in kolloidaler Richtung, siehe die anziehenden Ausführungen von **G. Buchner in Metall 1920, 61.**

Metallüberzüge werden auf Metallen erzeugt: Als Schutz gegen chemische Einflüsse, z. B. Sauerstoff und Kohlensäure der Luft (Rost und Patinabildung), gegen Einwirkungen von Speisen und Getränken, saure oder alkalische Reaktionen, Einflüsse des Wassers in den Rohrleitungen usw., aber auch zur Verschönerung, z. B. Färbung, Musterung, Glanzgebung.

Die Färbung von Metallen kann durch mechanische und chemische Mittel und durch Elektrolyse bewirkt werden.

Zu der mechanischen Art der Metallfärbung und Oberflächenveränderung gehören: das Einhämmern von Farbpulvern und Metalldrähten, das Aufreiben und Auftragen von Farbkörpern, das Mattieren durch das Sandstrahlgebläse, Anstreichen, Firnissen, Lackieren, Tauschieren Emaillieren, Niello- und Inkrustationsarbeiten, aber auch z. B. die Erhitzungsprozesse, die zur Bildung von Anlauffarben führen, und den Übergang zu den Methoden der chemischen Metallfärbung bilden. Bei deren Ausführung wird die Oberfläche von Metallen oder Legierungen chemisch verändert, z. B. oxydiert (Kupfer zu schwarzem Kupferoxydul) oder in Carbonat (Kupfer in Patina) oder Sulfid (Kupfer in schwarzes Schwefelkupfer) usw. übergeführt. Zur chemischen Metallfärbung gehört auch das Gelbbrennen, Weißsieden, Beizen, Ätzen usw. von Legierungen und das Erzeugen dünner Metallüberzüge durch Ansiede-, Anreibe-, Eintauchverfahren.

Von diesen letzteren Kontaktmethoden prinzipiell nicht verschieden ist die elektrolytische Art der Metalloberflächenbehandlung. Bei dieser Art — Galvanostegie, Metallochromie oder galvanische Metallfärbung — wird durch den elektrischen Strom eine dünne Schicht eines Metalles aus der Lösung eines seiner Salze auf ein anderes Metall oder eine Legierung niedergeschlagen, während bei den Kontaktverfahren die Ausscheidung ohne äußere Stromzufuhr erfolgt, veranlaßt lediglich durch die verschiedene Stellung der einzelnen Metalle innerhalb der elektrischen Spannungsreihe.

Die meisten chemischen Reaktionen der Metallfärbung sind Ionenreaktionen. Oft ist es nötig, die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern, damit der Überzug gleichmäßiger, dicker und schöner werde. Es geschieht dies durch Herabsetzen der Ionenkonzentration durch Zusatz gewisser Stoffe, die komplexe Salze bilden, z. B. Weinsäure, Cyankalium usw., und man unterscheidet dann dementsprechend bei der Verkupferung das Kupferammonium-, Kupfertartrat-, Kupfercyanidverfahren, auch wohl durch Zusatz kolloidaler Stoffe wie Leim, Schleimsubstanzen usw.

Zwischen den Metallfärbungen und kolloidalen Erscheinungen findet, wie **G. Buchner** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 105, 144** näher ausführt, ein inniger Zusammenhang statt, der sich auch darin erkennen läßt, daß die Schönheit der japanischen Bronzen durch den Zusatz von kolloidalen Stoffen zu den Färbebeizen bedingt wird.

Vielfach fallen Metallfärbungen verschieden aus, je nachdem ob die Metalloberfläche krystallinisch oder nicht krystallinisch war. Diese Veränderung der Struktur kann durch das Walzen eintreten; es bleiben z. B. beim Walzen krystallinisch: Blei, Messing, Zinn, Kupfer bei 0,3 mm Dicke; es werden unkrystallinisch z. B.: Gold, Silber, Nickel, Zink, Kupfer bei 0,08 mm Dicke.

Natürliche Metallfärbung entsteht auf den unedlen Metallen, wenn sie der Luft und dem Wasser ausgesetzt sind, durch Einfluß von Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium. So färben sich Gegenstände aus Kupfer nach und nach schwarz, wenn sie in geschlossenen Räumen stehen, z. B. Bronzestatuen in Kirchen und Museen (ebenso die Kupfermünzen), infolge der Bildung von Kupferoxyd; sind sie dagegen im Freien dem Regen ausgesetzt, so entsteht ein schöner, grüner Überzug von Patina (basischem Kupfercarbonat), z. B. Kupferdächer und Brunnenfiguren. Kupfergegenstände, die lange in der Erde liegen, zeigen neben der grünen Patina gelbe Stellen von basischem Kupferchlorid, das durch den Kochsalzgehalt des

Erdbodens entsteht, sie werden nach und nach brüchig und mürbe. Auf Silber entstehen schwarze Färbungen von Schwefelsilber, Eisen wird braun von Rost (Eisenhydroxyd), Zinn und Zink werden mattgrün durch Bildung von Oxyden.

Um die mechanische Haltbarkeit der Farb- oder Metallschicht gefärbter Metalloberflächen zu prüfen, unterwirft man dieselben oft einem maschinellen Schleifprozeß, bei welchem die Schicht mit Hilfe von Asbestpappe abgeschliffen und die Zeit gemessen wird, in der dies geschieht. Bei den Versuchen der folgenden Tabelle war die färbende Schicht auf Messingrohren aufgetragen.

Überzug		Zeit des Durchschleifens
Arsen:	dünne Schicht a	10 Sekunden
	dickere „ b	30 „
	„ „ c	120 „
Antimon:	dünne „ a	15 „
	dickere „ b	30 „
	„ „ c	120 „
Kupferoxyd	auf nassem Wege gewonnen	2 Minuten
„	durch Abbrennen „	3 „
Lack:	dünne Schicht a	1 „
	dickere „ b	2 „
	„ „ c	4 „

Die Kunst der Metallfärbung und Oberflächenbehandlung ist wohl so alt wie die Metallgewinnung und -verarbeitung. Sehr frühzeitig wurde das Färben durch Lackieren, durch Legieren verschiedener Metalle und das Tauschierverfahren ausgeübt. Legierungen wurden hauptsächlich benutzt, um reines Gold zu fälschen. Entweder wurde ein Gold geringen Gehaltes aus Gold, Silber und Kupfer hergestellt oder eine Legierung aus anderen Metallen, die die Farbe des Goldes besitzt, z. B. Kupfer und Antimon.

Die Ägypter legten Blattgold auf Metalle auf, bemalten und emaillierten Metalle. Auf Silber brachten sie durch Zusammenschmelzen von Silber, Kupfer und Schwefel schwarze Färbungen in Nielloart hervor. Aus Assyrien haben sich Bronzeplatten mit Tauschierverzierungen in Silber erhalten. Von den Griechen besitzen wir zahlreiche Rezepte, um minderwertige Legierungen ähnlich wie Gold und Silber zu färben. Sie verwendeten jede Art der Tönung von weiß bis rot, um künstlerische Wirkungen ihrer Bronzestatuen hervorzurufen. Die Feuervergoldung durch Goldamalgame übten die Römer aus, auch verwendeten sie zu ihren Goldschmiedearbeiten Gold der verschiedensten Tönung. Ganz besonders schöne und zahlreiche Metallfärbungen erzielten seit alters die Japaner und Chinesen. Sie verwenden mannigfaltige Legierungen und fertigen herrliche Einlegearbeiten. Sehr gute Tauschierarbeiten wurden auch in Indien und im Mittelalter im mohammedanischen Westasien (Sassanidenreich) erzeugt.

Die Germanen tauschierten vor allem Silber in Eisen, und zwar meist in Form von Drähten. Aus dem Mittelalter haben sich zahlreiche Rezepte zur Metallfärbung und Oberflächenbehandlung erhalten. Damals entstand das „kalte Email", die Imitation der Emaillierung durch Lackfarben. Das echte Email- und Nielloverfahren geriet immer mehr in Vergessenheit, letzteres erhielt sich nur in Rußland in Form der sog. Tulawaren. Viele Methoden der Metallmischung und -oberflächenveränderung sind dem Wirken der Alchemisten zu verdanken, die in dem Wunsch zu täuschen oder selbst getäuscht die Fortschritte der Legierungskunde und Metallfärbungskenntnis förderten.

In der Neuzeit wurde die Metallfärbung durch die ausgedehnten chemischen Erkenntnisse und die Benutznng der Elektrolyse seit etwa 1840 in neue Bahnen geleitet.

21. Irisierende Farbschichten, Lüstersudfärbungen, Nobiliringe, irisierende Krystalle.

In dem vorliegenden allgemeinen Teil sind Vorschriften zur Färbung, Elektroplattierung usw. enthalten, die sich nach den Angaben der Literaturstellen auf Metalle überhaupt oder auf mehrere Metalle beziehen. Über die Behandlung der einzelnen Metalle siehe die betreffenden Kapitel.

Irisfärbungen erzeugte **Nobili** 1827 zuerst auf elektrochemischem Wege (Nobilische Farbenringe). Sie entstehen meist durch Abscheidung von Bleisuperoxyd oder von Eisenoxyden.

Über die Herstellung bunter Farbtöne auf verschiedenen Metallen macht **Becquerel, Dingl. Journ. 161, 438**; vgl. **141, 33,** eingehende Mitteilungen: Man hängt den betreffenden Gegenstand aus Kupfer, Platin, Silber u. dgl. als Anode in einen Elektrolyten, der aus einer alkalischen Lösung von Bleioxyd besteht, und verwendet als Kathode einen Platindraht, dessen Spitze man beständig in der Flüssigkeit, nahe an der Oberfläche des Elektrolyten, bewegt, ohne jedoch den Gegenstand zu berühren. Je nach der Tiefe des Eintauchens erhält man verschieden gefärbte, mehr oder weniger dicke Lagen von Bleisuperoxyd, welche die Tönung der Metallfläche bewirken.

Der Strom darf nicht zu stark sein, da sonst die verschiedenen Farben verschwinden und eine einheitliche schwarzbraune Färbung entsteht. Wenn das Verfahren mißlingt, kann man das Stück durch rasches Eintauchen in Salpetersäure reinigen und das Verfahren wiederholen. Die Farben sind vergänglich und können durch Überdecken mit einem Spirituslack auch nur kurze Zeit erhalten werden. **Becquerel** beschreibt dann verschiedene Modifikationen dieser Methode, um z. B. platiniertes Kupfer durch Einhängen in einen Wasserzersetzungsapparat als Anode mit blauen und dunkel-karmoisinroten Farbschichten zu bedecken. Besonders schön sollen die Farbeneffekte sein, die man mit einer Auflösung von Kaliumplatinchlorid in unterschwefligsaurem Natron erhält.

Zum Färben der verschiedensten Metalle bediente sich **C. Puscher, Dingl. Journ. 190, 421,** einer Lösung von 50 g unterschwefligsaurem Natron und 15 g Bleizucker in 750 ccm Wasser, in die die betreffenden Gegenstände zur Erzeugung prächtiger Lüsterfarben eingehängt werden. Zweckmäßig bringt man die gleichmäßig erwärmten Gegenstände in die siedende Lösung, stellt das Gefäß zur langsamen Abkühlung in eine Art Kochkiste und erzielt dann durch den aus dem gebildeten Doppelsalz von unterschwefligsaurem Bleioxyd und unterschwefligsaurem Natron auf den Gegenständen abgesetzten Niederschlag von Schwefelblei bei Eisen eine stahlblaue, bei Zink eine Farbe im Bronzeton, während sich Blei und Zinn ganz indifferent verhalten. Ersetzt man den Bleizucker in obiger Lösung durch Kupfervitriol, so erhält man auf Messing und Rauschgold ein schönes Rot, bei längerer Einwirkung Grün und schließlich ein grün und rot irisierendes Braun.

Nach **D. R. P. 17 824** graviert man zur Erzeugung irisierender Effekte auf Metallen das Muster zuerst in Stein, überträgt die Zeichnung durch Umdruck auf einen zweiten Stein und preßt sie von da auf eine Messingplatte ab, die man sodann als positiven Pol in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge einhängt, während der den negativen Pol tragende Metalldraht der Messingplatte gegenüber in den Elektrolyten eingeführt wird. Nach etwa 10—40 Sekunden ist die Platte mit einer bunten irisierenden gemusterten Schicht bedeckt. Vgl. **D. R. P. 65 470.**

Zur Herstellung einer irisierenden Oberfläche auf metallischen oder metallisierten Gegenständen verwendet man einen Elektrolyten aus Ätzkali und Bleiglätte, dem man für je 5 l 200 g einer Kupferlösung zugibt, die man durch Elektrolyse einer Lösung von 5 kg Kaliumcyanür in 5 l Wasser mit einer Kupferplatte als Anode erhält. Der Gegenstand wird dann in diesen alkalischen Bleiglätte-Kupferelektrolyten als Anode eingehängt, als Kathode dient ebenfalls eine Kupferplatte. **(D. R. P. 128 067.)**

Die Herstellung der verschiedenartigen, meist wenig haltbaren Regenbogenfarben auf Metallen, besonders auf Kupferlegierungen, durch Einhängen der Gegenstände in eine Lösung von Ätzkali, Bleiglätte und Wasser als Elektrolyten ist schon im **Pharm. Zentr.-Bl. 1851, 496** beschrieben. Die Flüssigkeit befand sich z. B. nach einem dieser Verfahren in einer porösen Tonzelle, die in einem Glasgefäß aufgestellt war, das eine Lösung von 1 Tl. Salpetersäure in 20 Tl. Wasser enthielt. Der zu färbende Gegenstand in der Tonzelle wurde mit dem positiven, eine in der Salpetersäure hängende Platinplatte mit dem negativen Pole einer Batterie verbunden.

Zur Ausführung eigenartiger Metallfärbungseffekte färbt man das Metall in der von **Löwenherz** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 588** angegebenen Weise in Auflauffarben an **[111]**, entwirft dann auf der gefärbten Fläche mit Kupferstechergrund eine Zeichnung, taucht die Fläche in eine Säure, wäscht und entfernt den Ätzgrund mit Benzin. Man erhält so, wenn man durch Anwendung einer Stichflamme oder kürzere oder längere Erwärmungen verschiedene Farbtöne erzeugt hatte, auf dem durch die Säure wieder regenerierten ursprünglichen Grund bildartige Effekte, z. B. rote Blumen mit grünem Stiel und grünen Blättern auf mattem Grunde. Die Farben sind auf Gegenständen, die im Zimmer bleiben, auch wenn man sie mit der Hand berührt oder abwischt, genügend haltbar, im Freien bleiben nur die Auflauffarben auf Bronzegegenständen, und diese auch nur zum Teil, erhalten. **(Verh. z. Beförd. d. Gew.-Fleiß. 1890, 155.)**

Zur Färbung von Metalloberflächen elektrolysiert man den Gegenstand in einer Lösung von 56,7 g Molybdänsäure und 113,4 g konzentriertem Ammoniak in 3800 g Wasser. Der Messing- oder Kupfergegenstand wird nach Einschalten des Stromes zuerst goldgelb, dann grün, weiter purpurrot und schließlich dunkelrot, allmählich in rötlichbraun und dunkelbraun übergehend. Nach Erreichung dieses Farbtones wird die Schicht spröde und blättert leicht ab, so daß es sich empfiehlt, bei dem gewünschten Farbton zu unterbrechen. Allerdings entstehen auch dann nicht gleichmäßige Färbungen, sondern mehrere Farben zu gleicher Zeit, ähnlich wie beim Lasieren mit Teerfarbstofflacken oder bei den durch Bleisalze erzeugten Nobiliringen (s. o.). Die Farbenänderungen beruhen auf dem Übergang von Molybdänoxyden in andere und bilden sich seltsamerweise nicht wie andere Metalloxyde an der Anode, sondern an der Kathode. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2136.)**

Ätzt man eine Legierung von Antimon und 20—27% Zink mit Salzsäuredämpfen, so beobachtet man nach **C. Benedicks** und **R. Arpi, Chem.-Ztg. 1912, 486** die Bildung einer dünnen Schicht von Flüssigkeitströpfchen auf der Metalloberfläche, die in Interferenzfarben schillert und ihrer Hygroskopizität wegen äußerst unbeständig ist, so daß eine auf diesem Prinzip beruhende Vorrichtung als Hygroskop dienen könnte. Die dünne, wasserempfindliche Zinkchloridschicht wird schon beim bloßen Annähern der warmen Hand teilweise verändert, wodurch diese Interferenzfarben zustande kommen.

In der folgenden von **E. Beutel** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 700** veröffentlichten Tabelle sind die geeigneten Mengenverhältnisse verschiedenartiger Stoffe (in Gramm pro Liter Wasser)

zur Ausführung von Lüstersudfärbungen angegeben. Man taucht die gereinigten Metalle zur Bildung der zusammenhängenden irisierenden Häutchen kurze Zeit in die betreffende siedende Lösung und wäscht die Stücke nach Erreichung des gewünschten Farbtones ab.

	$Pb(C_2H_3O_2)_2$ + 3 Aq	$CuSO_4 \cdot 5$ Aq	$Cu(C_2H_3O_2)_2$ 1 Aq	$Cu(C_4H_4O_6)$	$SnCl_2 \cdot 2$ Aq	$SbCl_3$	Na_2HAsO_4	$Na_2S_2O_3$	$K(C_4H_5O_6)$	KOH	Milchzucker	Rohrzucker
1	18	—	—	—	—	—	—	65	—	—	—	—
2	—	18	—	—	—	—	—	65	—	—	—	—
3	—	—	—	—	15	—	—	90	30	—	—	—
4	—	12	10	—	—	—	0,25	65	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	*	—	65	—	—	—	—
6	—	—	—	—	9	—	—	68	22	—	—	—
7	—	60	—	—	—	—	—	42	22	—	—	—
8	—	—	—	60	—	—	—	—	—	100	—	—
9	—	30	—	—	—	—	—	—	30	180	—	—
10	—	60	—	—	—	—	—	—	—	60	—	90
11	—	20	—	—	—	—	—	—	—	50	40	—

Die Darstellung irisierender Zinndendriten und Wismutkrystalle ist in **Dingl. Journ. 190, 340** beschrieben.

22. Metall-, Metalloxyd-, Metallverbindungs-(superoxyd-) und Metalloidschichten und -färbungen.

Nach **A. Watt** werden Metallgegenstände, um sie zu färben, zunächst schwach verkupfert und kommen dann nach dem Waschen in eine 1proz. Lösung von Schwefelbarium oder Schwefelleber. Die Kupferhaut wird sofort schwarz, man taucht den Gegenstand in kochendes Wasser, läßt trocknen und poliert mit einem Leder. Bei kürzerem Eintauchen in die Schwefelbariumlösung erhält man braune Töne, während verschiedene Effekte erzeugt werden, wenn man die Stellen, die hell bleiben sollen, mit Paraffin bedeckt. Dagegen werden die Stellen, die dunkler ausfallen sollen, mit einem evtl. unter Zusatz von Schwefelbarium hergestellten Brei von Juwelierrot behandelt. Sollten bei diesem letzteren Nachdunklungsverfahren einzelne Stellen des roten Kupfergrundes fleckig geworden sein, so genügt zu ihrer Reinigung kurzes Eintauchen in Cyankaliumlösung und sodann in kochendes Wasser. (Vgl. **Elektrotechn. Zeitschr. 1888, 63.**) Durch mechanische Bearbeitung der so einheitlich gefärbten Metalloberfläche an einzelnen Stellen, z. B. mit Bimsstein, erzielt man durch Bloßlegung des Grundmetalles (z. B. Silber) lokale Effekte. **(D. R. P. 120 844.)**

Nach **F. P. 403 969** werden Metalle schwarz gefärbt, wenn man sie zunächst mit einer Schicht Kupferprotoxyd überzieht und das so vorbereitete Metall als Anode in einem alkalischen Bade galvanisiert, wobei das Kupferprotoxyd in Kupferoxyd (Kupferschwarz) umgewandelt wird.

Zur Ausführung von Metallfärbungen bringt man das Stück zuerst in eine Lösung von Baumwolle, die man mit Salicylsäure getränkt und getrocknet hat, in kaliumbichromathaltiger, konzentrierter Schwefelsäure, und vermischt mit einer zweiten Lösung, die aus in rauchender Salpetersäure gelöstem Messing und Natronsalpeter besteht. Der in diese mit Wasser verdünnte Flüssigkeit getauchte Körper wird, wenn er die gewünschte Farbe zeigt, in Sodalösung gebracht, abgespült und getrocknet. Wenn man den Gegenstand während des Färbens zwischen blanke Metallplatten legt, erzielt man ein schönes Rot. **(D. R. P. 66 797.)**

Zur Ausführung von Metallfärbungen eignet sich unter allen Oxydationsmitteln am besten das konzentrierte Wasserstoffsuperoxyd, besonders wenn man es auf eine rauhe oder rauh vorgefärbte Oberflächenschicht aufbringt. Man verwendet zu dieser Vorfärbung eine konzentrierte Lösung von Kaliumchlorat unter Zusatz von Ammoniumnitrat und für dunkle Töne von etwas Permanganat. Die so gerauhten Flächen nehmen dann das mit einem Pinsel aufstreichbare Perhydrol gut an, und es resultieren, wenn man wiederholt aufstreicht und dazwischen mit einem weichen Leder abreibt, metallische, leuchtende Farbeffekte. **(H. Krause, Metall 1920, 229.)**

Zur Färbung von Metallen aller Art in schiefergrünen Tönen plattiert man sie zuerst nicht zu dünn mit Silber und bringt sie dann in eine fast kochende, mit 3,2 Tl. Wasser verdünnte Lösung von 35,437 Tl. Jod mit derselben Menge Jodkalium in 500 Tl. Wasser. Die zuerst graue Färbung wird dunkler, nach 1—2 Minuten gleichmäßig grün und im Tageslicht schiefergrün. **(Ch. H. Poland, Brass World 1905, 39.)**

*) Bis zur Trübung.

Nach einem Referat in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1909, 277** läßt sich auf Metallen ein schöner haltbarer, schwarzer Arsenüberzug ohne Verwendung von Cyankalium erzielen, wenn man ein Bad verwendet, das in 3,785 l Wasser, 283,5 g weißen Arsenik und 113,4 g mittels Alkohols gereinigtes Ätznatron enthält. **(J. Horton.)**

Über die Herstellung grauer oder schwarzer, unter einem Schutzlack genügend haltbarer Überzüge auf Nickel, Neusilber, Kupfer und Messing mittels Arsenbeizen, die in alkalischer Lösung neben der arsenigen Säure noch Cyankalium oder Ätznatron, in saurer Lösung stets Salzsäure enthalten und mit oder ohne galvanischen Strom Verwendung finden, siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1918, 45.**

Zur Herstellung eines dunklen Überzuges auf Metallen werden die Gegenstände nach **D. R. P. 77 905** zuerst in Natronlauge, Salz- oder Salpetersäure abgebeizt, sodann in einer das Metall angreifenden Säure leicht angerauht, getrocknet, in eine Tanninlösung oder in eine Gerb- oder Gallussäurelösung getaucht, getrocknet und schließlich erhitzt, wobei die gelbliche bis bräunliche Farbe in eine dunkelbraune bis schwarze Färbung übergeht. Vgl. Zusatz **D. R. P. 79 804.**

Um Gegenstände aus Metall oder Glas mit einem Überzug von Schwefelblei zu versehen, taucht man sie nach **E. P. 1112/80** in eine etwa 70° warme Lösung von 16 g Ätznatron und 17 g Bleinitrat in 2000 ccm Wasser, die man auf 90° erwärmt, schnell filtriert und mit einer Lösung von 4 g Sulfoharnstoff in 100 ccm Wasser versetzt hat. Für Messinggegenstände wird das salpetersaure Blei durch weinsaures Blei ersetzt.

Es wurde empfohlen, die Wasserleitungszwecken dienenden Bleiröhren zur Bildung einer unlöslichen Bleisulfidschicht mit kochender Schwefelnatriumlösung zu behandeln. **(Dingl. Journ. 171, 77.)**

Zur Erzeugung eines tief dunkelblauen oder schwarzen Überzuges auf Metallen werden die Gegenstände nach ihrer Reinigung und Ätzung mit Sandstrahl bzw. Säure nach **A. P. 891 982** in einen Elektrolyten gebracht, der in 100 l Wasser 20 kg Nickelsulfat, 4 kg Natriumsulfat, 1 kg Nickelchlorid, 0,5 kg Borsäure und 5 kg Süßholzextrakt oder statt des letzteren anch Glucoside u. dgl. enthält. Man elektrolysiert mit einem Strom von gewöhnlicher Spannung und setzt dann plötzlich nach Erzeugung des Niederschlages, ohne die Gegenstände aus dem Bade zu nehmen, die Spannung herunter.

Zum elektrolytischen Niederschlagen einer schützenden Mangansuperoxydschicht auf Gegenständen aus Kupfer, Zinn oder den Legierungen dieser Metalle mit Zink und Nickel, setzt man dem Elektrolyten außer kohlensaurem Manganoxydul nach **D. R. P. 54 847** salpetersaures Ammon, nach **D. R. P. 62 476** salpetersaures Natron zu.

Kleine Eisenartikel bzw. solche aus Messing, Stahl, Zink, Kupfer usw. werden zur Erzielung eines billigen, schwarzglänzenden Überzuges in einem hohen, zylindrischen, gußeisernen, mit Deckel verschließbaren Topf, dessen Boden etwa 3 cm hoch mit Steinkohlengrus bedeckt ist, auf einem Rost in einem Koksfeuer ca. eine Viertelstunde lang bis zur Rotglut des Bodens und der im Topfe enthaltenen Metallgegenstände erhitzt, worauf man das Feuer entfernt, das Gefäß verschlossen etwa 10 Minuten lang stehen läßt und schließlich den Deckel zum Abdunsten der jetzt mit einem glänzend schwarzen Überzug versehenen Metallgegenstände abnimmt. **(Metallarbeiter 1917, 9./10, 20.)**

Chemische Hilfsmittel elektrischer Stromarbeit.

23. Literatur und Allgemeines über galvanische Elemente.

Grimm, Die chemischen Stromquellen der Elektrizität. München und Berlin 1908. — Weiler, Der praktische Elektriker. Leipzig. — Urbanitzky, A. v., Elektrisches Licht. Wien und Leipzig 1903. — Hauck, W. Ph., Die galvanischen Elemente von Volta bis heute. Braunschweig 1881. — Derselbe, Die galvanischen Batterien, Akkumulatoren und Thermosäulen. Wien und Leipzig 4. Aufl. 1898. — Schoop, Die Primärelemente. Halle a. S. 1895. — Holtz, Die Schule des Elektrotechnikers. Leipzig 1903. — Beutner, R., Neue galvanische Elemente. Dissertation, Berlin 1908. — Günther, H., Die Selbstanfertigung galvanischer Elemente. Stuttgart 1921. — Über galvanische Elemente und Trockenbatterien siehe die Abhandlung von **F. Lehner, Chem.-Ztg. 1922, 37.** — Über galvanische Elemente und Akkumulatoren für Schwachstrom und ihre Theorien siehe auch die Erweiterung dieser Arbeit von **F. Lehner** in **Chem.-Ztg. 1922, 397.**

Die neuen Patente über galvanische Elemente stellte **H. Bourquin** in **Elektrochem. Ztg. 1920, 21** zusammen.

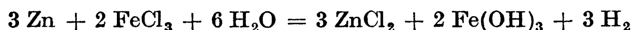
Die galvanischen Ketten dienen zur Umsetzung von chemischer in elektrische Energie. Sie sind als Primärelemente im Gegensatz zu den erst nach vorhergehender Ladung wirksamen Akkumulatoren, den Sekundärelementen, Stromabgeber, deren Funktion auf der chemischen Wechselwirkung von Leitern erster Klasse (Metalle, Metallverbindungen, Kohle) und Leitern zweiter Klasse (Wasser, Säuren, Salzlösungen) beruht. Die konstanten Elemente, die für technische Zwecke ausschließlich in Betracht kommen, bestehen aus zwei Metallen oder einem Metall und Kohle, die in ein oder zwei Flüssigkeiten eintauchen. In letzterem Falle sind die beiden Flüssigkeiten, wie z. B. im Daniell-, Meidinger-, Grove- oder Bunsenelement durch eine

poröse Scheidewand getrennt. Elemente mit nur einer Flüssigkeit sind z. B. das Leclanché- und das Lalandeelement, ersteres mit Salmiaklösung, letzteres mit Kalilauge als Elektrolyt.

Leitet man einen elektrischen Strom mittels zweier Elektroden durch verdünnte Schwefelsäure, so wird die wässerige Flüssigkeit unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Ersterer an der Kathode, letzterer an der Anode abgeschieden, haben das Bestreben, sich wieder zu vereinigen, wodurch ein dem ursprünglichen Strom entgegengesetzt gerichteter, ihn schwächender Polarisationsstrom entsteht. Alle Mittel, die man wählt, um diese Wirkung aufzuheben, heißen Depolarisatoren, und solche galvanischen Elemente, bei denen depolarisierende Wirkungen auftreten, unbeständige Ketten. Eine solche (z. B. das Sincesche Zink-Schwefelsäure-Platinelement, bei dem während des Stromdurchganges am Platin Wasserstoff, am Zink aus dem Schwefelsäurerest lösliches Zinkvitriol entsteht) stellt ihre Tätigkeit ein, sobald der in der Flüssigkeit vorhandene Sauerstoff verzehrt ist und die Abscheidung von metallischem Zink am Platin beginnt, d. h. wenn die Stärke des durch diese Vorgänge entwickelten Polarisationsstromes die zugeführte elektromotorische Kraft aufhebt. Man sorgt daher für stete Unschädlichmachung des am Platin freiwerdenden, die Polarisation bewirkenden Wasserstoffes durch Sauerstoffzufuhr dergestalt, daß man das Platin in konzentrierte, in einer Tonzelle befindliche Salpetersäure, die den Wasserstoff oxydiert, stellt, und erhält so das konstante Groveelement. Ebenso wirkt die Säure in dem statt des Zinks Kohle enthaltenden Bunsenelement.

Man kann aber auch auf mechanischem Wege die Produkte des Polarisationsstromes unschädlich machen. So sind z. B. ein Verfahren und eine Einrichtung zur Depolarisation der Kathoden in elektrolytischen Zellen dadurch gekennzeichnet, daß man gegen die ganze Kathodenfläche, auf der sich der metallische Niederschlag absetzt, Druckluftbläschen schleudert, wodurch die Lösung beständig im Umlauf bleibt, und gleichzeitig außer der chemischen Wirkung der Oxydation des sich bildenden Wasserstoffes dessen mechanische Entfernung fortdauernd bewirkt wird. **(D. R. P. 322 192.)**

Man kann die gebräuchlichen Arbeitselemente in zwei Hauptgruppen einteilen: Bunsenelemente, in denen die unangreifbare Kathode von einem depolarisierenden Oxydationsmittel umgeben ist, und Daniellelemente, deren Wirksamkeit auf Lösung eines mehr positiven und auf Ausfällung eines weniger positiven Metalles beruht. Völlig konstant ist nur der letztere Typ; um die Bunsenelemente konstant zu machen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. **Petersen** ersetzte die Schwefelsäure durch Kochsalzlösung, die Salpetersäure als Kathodenflüssigkeit durch Eisenchlorid. Der bei mäßigem Stromverbrauch sich abspielende Prozeß $Zn + 2\,FeCl_3 = ZnCl_2 + 2\,FeCl_2$, der bei gesteigerter Stromentnahme nach der Gleichung



$$3\,Zn + 2\,FeCl_3 + 6\,H_2O = 3\,ZnCl_2 + 2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2$$

vor sich geht, führt nach Reduktion des gesamten Eisenchlorides zu einem konstanten Element vom Danielltyp mit der sich gleichbleibenden elektromotorischen Kraft von 1,290 Volt. **(Z. f. Elektrochem. 1898, 261.)**

Außer dem Since-, Bunsen- und Groveelement hatten früher nur noch Bedeutung: Die galvanische Kette von Daniell (Zink in verdünnter Schwefelsäure, Kupfer in konzentrierter Kupfervitriollösung), das seine Konstanz dem Umstande zu verdanken hat, daß das aus dem Kupfersulfat und dem Polarisationswasserstoff freiwerdende metallische Kupfer sich am Kupfer niederschlägt, ferner die für Telegraphenzwecke gebrauchte Abart des Daniellschen, das Meidingerelement, und schließlich die für Trockenelemente heute noch wichtige Kombination Kohle- (in Kohle-Braunsteinpulver in einer Tonzelle eingebettet) Zink-Salmiaklösung des Leclanché-elementes.

Ein Gehäuse für elektrische Dauerbatterien besteht nach **D. R. P. 347 148** aus einem mit Vulkanfiber überzogenen Holzkörper, der eine weitere Umkleidung mit einer Celluloid- oder Acetylcelluloseschicht erhält.

24. Zink-Kohletyp, Zinkbeschaffenheit, Kohleelektroden, Metallelektroden, Depolarisatoren.

Zur Herstellung von Kohlenelektroden für galvanische Elemente löst man nach **D. R. P. 215 983** aus einer Gußeisenplatte durch eine schwache Salzsäurelösung sämtliches Eisen heraus und verwendet die erhaltene, aus porösem graphitischem Kohlenstoff bestehende Platte als stark leitfähiges Elektrodengerippe.

Zur Gewinnung lange Zeit wirksamer Kohlenelektroden für galvanische Elemente tränkt man die Kohlenstücke nach **D. R. P. 254 978** mit einer wässerigen Lösung von Mangannitrat, trocknet, erhitzt die Kohlen auf 128—132° zur Vertreibung der Salpetersäure und erhält so eine vollständig von schwarzbraunem Mangansuperoxyd durchsetzte Elektrode.

Über Herstellung von Kohlen für galvanische Elemente siehe **D. R. P. 272 618** u. **272 434.**

Das für galvanische Elemente verwendete Zink soll höchstens 0,1% Eisen, 0,5% Blei und wenigstens 2% Quecksilber enthalten, während auch nur geringe Steigerungen dieses Fremdmetallgehaltes rasch Polarisationserscheinungen hervorrufen. **(R. Job und F. White, Zentralbl. 1919, II, 52.)**

Die Herstellung von Zinkelektroden durch Erwärmen und Amalgamieren der Platten ist in **D. R. P. 347 617,** das zugehörige Element in **D. R. P. 347 906** beschrieben.

Um das Zink in galvanischen Elementen vollständig auszunützen, verwendet man als Ableiter, der zugleich Träger des Zinks sein kann, Cadmium. **(D. R. P. 328 639.)**

Zur Herstellung positiver Elektroden für galvanische Elemente beizt man eine Legierung von 95 Tl. Zink, 2 Tl. Blei, 2 Tl. Zinn und 1 Tl. Quecksilber in 10proz. Schwefelsäure ab, taucht die Platten eine Minute in Quecksilber, erwärmt sie dann 5 Minuten auf 38° und wiederholt das Verfahren, bis die Platten 2% ihres Gewichtes an Quecksilber aufgenommen haben. **(D. R. P. 37 933.)**

Nach **E. P. 164 062** besteht die negative Elektrode für Elemente mit verdicktem, alkalischem Elektrolyten aus vor der Amalgamierung auf 150—200° und nachher auf 100° erhitztem Zink oder einem anderen Metall mit 30—40% Quecksilber.

Zur Herstellung von negativen Platten für galvanische Elemente unterwirft man eine amalgamierte Zinkplatte in schwefelsauer gestelltem, wässerigem Elektrolyten, der Magnesiumsulfat und Quecksilberbisulfat und evtl. etwas Ammoniumsulfat enthält, als Kathode der Elektrolyse und trocknet sie dann bei gelinder Wärme. Es ist zweckmäßig die Platte vor der Elektrolysierung zu durchlochen. **(D. R. P. 326 507.)**

Die Konstruktion einer galvanischen, aus Kohlen- und Zinkplatten nach Art einer Voltaschen Säule aufgebauten Batterie ist in **D. R. P. 152 230,** jene einer positiven, aus Kohle und Braunsteinpulver gepreßten Elektrode für galvanische Elemente in **D. R. P. 329 726** beschrieben.

Bei Herstellung eines Zink-Kohleelementes imprägniert man die Kohlekathode vor ihrer Einführung in den Elektrolyten mit einer schwachen Lösung von unterchloriger Säure, die durch den an der Kohle entstehenden Wasserstoff zu Salzsäure reduziert wird und so zuerst als Depolarisationsmittel und dann als erregende Flüssigkeit dient. **(D. R. P. 150 911.)**

Das Zweiflüssigkeitselement des **D. R. P. 350 925** erhält auf der Zinkseite einen beliebigen Elektrolyten, auf der Braunsteinseite unterchlorigsaures Salz oder eine andere lösliche, stark oxydierende Substanz. **(D. R. P. 350 925.)**

Ein Zink-Kohleelement, bei dem die entgegenstehenden Elektrodenflächen annähernd gleich groß sind, trägt zur Verkleinerung der wirksamen Zinkoberfläche an verschiedenen Stellen Isolationsmasse, wodurch der Zinkverbrauch herabgemindert wird. **(D. R. P. 164 308.)**

Zur Erhöhung der Wirksamkeit des der Luft ausgesetzten Teiles der Kohlenelektrode eines Kohlenelementes erhitzt man sie kurze Zeit in Luft auf Rotglut und erhält so einen die Wirkung des Sauerstoffes verstärkenden schwammigen Überzug. **(A. J. Powell,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 27.)**

Zur Erzielung vollständiger Depolarisation setzt man der Erregerflüssigkeit oder den Elektroden einer galvanischen Batterie ein Vanadinsalz oder Vanadinsäure **(D. R. P. 101 324)** nach **D. R. P. 309 242** chemisch reinen, harz- und fettfreien Ruß zu.

Als Depolarisator für galvanische Elemente mit breiförmigem alkalischem Elektrolyten eignen sich nach **D. R. P. 343 336** Permanganate, Manganate oder Mangansäure evtl. im Gemisch mit anderen Depolarisationsmassen.

Über Herstellung eines galvanischen Elementes nach dem Leclanché-Typus mit sauren Manganiten als Depolarisator, siehe **D. R. P. 241 011.** Man erhält diese sauren Manganite z. B. aus Weldonschlamm durch Behandlung mit verdünnten Säuren, die ihm einen Teil der Basen entziehen.

Die Herstellung von Depolarisatoren für galvanische Elemente durch Verdichtung von gefälltem Mangansuperoxydhydrat in Mischung mit natürlichen Braunstein und Leitmitteln in Pressen ist in **D. R. P. 342 486** beschrieben.

Nach **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 588** hat sich die Gesellschaft Gebr. Aubert ein Leclanchéelement patentieren lassen, das statt der Salmiaklösung eine solche von konzentriertem Manganchlorid enthält. Der Elektrolyt erstarrt nicht bei niederen Temperaturen, man kann das erschöpfte Element mit einem Ladungsstrom regenerieren, auch soll die Entladung nur einen geringen Spannungsabfall zeigen, im geschlossenen Zustand keinem Stoffverbrauch unterliegen und Kurzschluß ohne Schaden ertragen können.

Das Auskrystallisieren der Salmiaklösungen bei galvanischen Elementen läßt sich nach **Techn. Rundsch. 1912, 575** völlig verhüten, wenn man der Salmiaklösung 10—12% Glycerin oder pro Element eine Lösung von 20—30 g Zucker in warmem Wasser oder schließlich auf 90 Tl. der konzentrierten Salmiaklösung 9 Tl. Eisessig und 1 Tl. Holzessig zugibt.

An Stelle des bis dahin benutzten Salmiaks verwendet man als Erregersalz für galvanische Elemente ein Gemenge von Kochsalz mit je 5% Borax und Hexamethylentetramin. Das Salzgemisch setzt am Zink keine Krystalle an. **(D. R. P. 329 184.)**

Zum Schutz der Zinkelektroden gegen den Einfluß des Elektrolyten überzieht man die amalgamierte Elektrode nach **D. R. P. 342 978** mit reinem Mineralfett.

Ein Schutzlack für Elementelektroden besteht aus Cumaron- oder Paracumaronharz. **(A. P. 1 364 359.)**

Ein galvanisches Filterelement besitzt Hohlräume, die durch Kohle abgeschlossen sind, durch welche der Elektrolyt unter Druck eingeführt, zu dem innerhalb der Kohle gelagerten Zink tritt. Nach diesem Verfahren wird das Zink von allen Seiten durch den Elektrolyten angeregt, so daß es an jeder Stelle arbeitleistend aufgebraucht wird, wodurch sich die Stromausbeute ohne größeren Zinkverbrauch erheblich erhöht. **(D. R. P. Anm. E. 19 757. Kl. 21 b.)**

Die Konstruktion einer Metallelektrode für galvanische Elemente ist dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem saugfähigen Gewebe besteht, das mit Elektrolyten getränkt wird und unlösbar mit dem Elektrodenmetall bedeckt ist. Das Gewebe dient demnach als Träger für das

Metall und als Sauger für den Elektrolyten, so daß Gelatine und andere Bindemittel in Fortfall kommen. Man verfährt praktisch z. B. in der Weise, daß man das Gewebe einseitig mit geschmolzenem Zink bestäubt, die Tränkung des Gewebes mit dem Elektrolyten vollzieht und die Kohle nun mit dem so präparierten Stoff, Zinkseite nach außen, umwickelt, wodurch, da sich das Gewebe den Kohlenformen anschmiegt, der innere Widerstand des Elementes sehr gering wird. **(D. R. P. 310 838.)**

Bei Herstellung galvanischer Elemente trägt man die mit Fett, Harz oder Paraffin durchsetzte, plastisch verknetete Erregermasse in Abständen oder zwischen eingepreßte Rillen auf die Elektrode auf, und trocknet dann bis zur Schmelzung der Masse bei geeigneter Temperatur, so daß feste Kanäle zwischen Zink und Kohle entstehen und der Elektrolyt ungehindert bis zum Elektrodenmaterial vorzudringen vermag. **(D. R. P. 310 865.)**

Bei Herstellung galvanischer Elemente mit ungelöteter gerollter Zinkblechelektrode klebt man mit Asphalt, Teer oder einer anderen Isoliermasse getränkten wasserdichten Papierstoff auf die Außenfläche der Zinkelektrode und auf eine den Boden bildende Pappscheibe mittels derselben Isoliermasse dicht auf. **(D. R. P. 315 556.)**

Die galvanischen Elemente von **Prudhomme** bestanden aus einer Glasbüchse, in deren Stöpsel eine Platte von Gaskoks und ein Zinkzylinder isoliert befestigt waren; als Erregungsflüssigkeit diente eine verdünnte Lösung von saurem, schwefelsaurem Quecksilberoxyd, und zwar enthielt bei den größeren Elementen die in der Glasbüchse befindliche Flüssigkeit 100 g, bei den kleineren 35 g Quecksilbersalz. Der Strom der Elemente bleibt bei den großen Elementen 1 Jahr, bei den kleinen 5—6 Monate konstant. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 886.)**

Die Konstruktion eines galvanischen Elementes mit einem Gefäß, das als Zinkelektrode ausgebildet ist, siehe **D. R. P. 329 073** und **331 866.**

Ein galvanisches Primärelement enthält nach **D. R. P. 334 890** die Lösung eines Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes und Elektroden aus einem Metall, das mit dem Säureradikal des Salzes ein lösliches Salz bildet.

Um Bleisuperoxyd-Zinkelemente oder -batterien lagerfähig zu machen, setzt man der positiven Elektrode oder dem Elektrolyten zur Vermeidung der Bleichloridbildung ein Erdalkali- oder auch Magnesiumhydroxyd zu. **(D. R. P. 333 299.)**

25. Trockenelemente vom Zink-Kohletyp. — Auffrischung verbrauchter Massen.

Über Trockenbatterien siehe die theoretische Abhandlung von **F. Kainz** in **Chem.-Ztg. 1921, 602.**

In den sog. Trockenelementen, die vorzugsweise zum Betriebe der Taschenlampen dienen, wird der Elektrolyt durch poröse Körper aufgesaugt; die breiartige oder gallertige Masse wird durch eine Harzkappe am Ausfließen verhindert.

Jede Taschenlampenbatterie verschlechtert sich beim Lagern. Doch soll die Leistungsfähigkeit guter Fabrikate im Verlaufe eines Jahres um höchstens 25% zurückgehen. Die technische Bewertung von Taschenlampenbatterien bespricht **A. Lux** in **Elektrotechn. Z. 40, 19.**

Die Ausnutzung der in den Trockenbatterien investierten Energie ist, wie **F. Kainz** in **Chem.-Ztg. 1921, 51** beweist, äußerst unwirtschaftlich. Bei Anwendung von 21,86 g Zink und 11,95 g Mangansuperoxyd werden bis zur Erschöpfung der Batterie nur 1,53 g des Metalles und 1,74 g vom Braunstein, also etwa 10% des Materiales, verbraucht, aus dem man 4,8% Strom gewinnt. In der zitierten Arbeit beschreibt Verfasser auch die moderne Art der Herstellung von Trockenelementen.

Die moderne Trockenzelle ist ein Leclanché-(Zink-Salmiak-Kohle-)Element, verstärkt durch die Verwendung von Mangandioxyd als Depolarisator. Bei der Entladung wird Zink aufgelöst und bildet sozusagen den Brennstoff, der die elektrische Energie liefert, während gleichzeitig der Braunstein zu einer niederen Oxydationsstufe reduziert wird. In einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 257** finden sich Angaben von **H. K. Richardson** über die historische Entwicklung der Zelle bis zur modernen Gestalt, die verwendeten Materialien und die wirtschaftliche Bedeutung dieser Industrie, deren Jahresproduktion für Amerika allein den Wert von 10 Millionen Dollars besitzt, während beispielsweise im gleichen Jahre 1913 der industrielle Wert von Carborundum, Alundum, künstlichem Graphit und Aluminium zusammengenommen nur 6 Millionen Dollars betrug. In der Originalarbeit gibt Verf. ein genaues Fabrikationsschema und eine Berechnung der Fabrikationskosten pro einzelne Zelle. **(Metallurg. Chem. Eng. 10, 531.)**

Von größter Bedeutung für die Herstellung der Taschenlampenbatterien ist die Beschaffenheit des Graphits, der vor seiner Verwendung hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften genau geprüft werden muß. Sein Gehalt an Eisenverbindungen, die in schwacher Salzsäure löslich sind, ist jedenfalls schädlich, und ebenso wird seine Leitfähigkeit durch Vermischung mit Braunsteinpulver sehr stark vermindert. Nähere Angaben über die Herstellung der Batterien, über ihre Leistungsfähigkeit und Prüfung bringt **K. Arndt** in **Chem.-Ztg. 40, 1017.** Vgl. **Chem. techn. Ind. 1917, Nr. 1, 1.**

Über die Beschaffenheit der zur Fabrikation von Trockenelementen dienenden Manganerze, die neben möglichst wenig Eisen und Begleitmetallen, die negativer als Zink sind, vor allem einen hohen Gehalt an Superoxydsauerstoff besitzen sollen (am besten eignet sich kaukasischer Pyrolusit mit 80—85% MnO_2 und weniger als 1% Eisen), berichtet ebenso wie über die Aufarbeitung alter Trockenelemente auf Mangan während des Krieges **D. C. Phalen** in **Chem. Met. Eng. 21, 196.**

Zur Herstellung des als Depolarisator für Taschenbatterien verwendeten Mangansuperoxydpräparates vereinigt man die eisgekühlte Lösung von 5 Tl. Glucose und 4 Tl. einer 10proz. Natronlauge in 20 Tl. Wasser mit 100 Tl. einer 5proz. Kaliumpermanganatlösung oder mit feinverteiltem mineralischem oder künstlichem Braunstein, und erhält so in wenigen Minuten eine Gallerte, die dem genannten Zwecke dient und beim Erwärmen unter Zusammenziehung und Abscheidung von Flüssigkeit in Stücke zerbricht. **(A. P. 1 169 943.)**

Um zu vermeiden, daß der Elektrolyt in galvanischen Batterien immer stärker basisch wird, setzt man ihm einen organischen Stoff zu, der mit dem entstehenden Wasserstoff eine Säure bildet. **(A. P. 1 357 160.)**

Zur Herstellung einer Depolarisationsmasse für Trockenelemente verwendet man ein Gemisch von Graphit mit Mangansuperoxydkalium (Gehalt 60% MnO_2), das den üblichen Graphitgemischen mit 80proz. Braunstein und 90proz. künstlichem Mangansuperoxyd wesentlich überlegen ist. **(D. R. P. Anm. M. 52 063, Kl. 21 b.)**

Eine Depolarisationsmasse für Trockenbatterien, die größere Leitfähigkeitsabnahme besitzen als gewöhnliches hydriertes Mangandioxyd, besteht nach **A. P. 1 358 626** aus mindestens 95% Superoxyd enthaltendem, gefälltem, wenig feuchtem, manganhaltigem Material.

Zur Hintanhaltung des sonst auftretenden starken Stromabfalles setzt man dem Braunstein-Graphitgemisch als Depolarisator etwa 1% des Graphitgemisches Calomel zu. **(D. R. P. 319 222.)**

Nach **D. R. P. 339 136** erhält ein galvanisches Element mit alkalischen Elektrolyten als Zusatz zu der aus Mangansauerstoffverbindungen bestehenden Depolarisationsmasse Quecksilberoxydul.

Eine Erregermasse für Trockenelemente besteht aus einem durch Calciumchloridzusatz stets feucht erhaltenen Gemenge von nitriertem Holzstoff und mit gesättigter Kochsalz- und Salmiaklösung angemachtem Gipsbrei. **(D. R. P. 38 126.)**

Zur Aufsaugung des Elektrolyten innerhalb von Elektrodenplatten eignet sich feines Holzmehl, das man während des Auslaugens elektrolysiert, wodurch Gas entwickelt wird, so daß die Masse in steter Bewegung bleibt und fortdauernd mit der Lauge in Berührung kommt. **(D. R. P. 333 262.)**

Ein Trockenelement in wasserdichtem eckigem Kasten mit Gastrocknung ist in **D. R. P. 161 124,** ein Trockenelement mit innerem zur Anfeuchtung der Füllmasse dienendem Flüssigkeitsvorrat in **D. R. P. 165 234** und die Konstruktion eines auswechselbaren Trockenelementes vom Braunstein-Kohlentyp in **D. R. P. 334 366** beschrieben.

Ein Trockenelement mit Gassammelraum ist dadurch gekennzeichnet, daß die den letzteren oben abgrenzende Scheibe nicht feucht wird und darum keinen Kurzschluß zwischen Kohle und Zink bewirken kann. **(D. R. P. Anm. E. 17 555, Kl. 21 b.)**

Im Allgemeinen bestehen die zur Speisung der Taschenbatterien dienenden Trockenelemente nach **Techn. Rundsch. 1907, 489** aus einem Zinkbehälter, in dessen Mitte eine Kohlenplatte angebracht ist; der Zwischenraum zwischen beiden ist mit breiartigem Elektrolyten ausgefüllt, den man gegen außen durch eine Pech- oder Wachsschicht abdichtet. Als Elektrolyt gelangt z. B. ein breiartiges Gemenge aus je 100 Tl. Infusorienerde und Papierbrei, 20 Tl. Magnesiumsulfat, 60 Tl. Salmiak, 50 Tl. Zinkchlorid, 5 Tl. Salzsäure mit der nötigen Wassermenge zur Verwendung. Andere solche Kombinationen enthalten auf einer ähnlichen Grundlage von Füllstoffen als Salzgemenge 40 Tl. Chlorcalcium, 20 Tl. Kochsalz, 10 Tl. Natriumsulfat, 7 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Quecksilbersulfat. Auch ein Gemenge von je 1 Tl. Leim und Chlorcalcium, je 3 Tl. Salmiak und Kochsalz, 2 Tl. Gips, 0,2 Tl. Weinsäure, 0,1 Tl. Quecksilberchlorid und 15 Tl. Wasser soll sich gut bewähren.

Zur Herstellung eines modernen Trockenelementes füllt man nach **H. Richardson, Chem.-Ztg. Rep. 1912, 688** eine Hülle ungeleimten Papieres, die sich als Diaphragma in einer rohrförmigen, den negativen Pol darstellenden Zinkbüchse befindet, mit einem Gemenge von 100 Tl. Braunstein, 80 Tl. gemahlenem Koks, 20 Tl. Graphit, 20 Tl. Salmiak und 7 Tl. 30gräd. Chlorzinklösung, in das man einen Kohlenstab einstellt. Die Abdichtung gegen die Luft erfolgt durch eine Sand- und Pechschicht.

Die Präparierung von Isolierstreifen für Trockenelemente ist in **D. R. P. 343 335** beschrieben.

Ein Polschutz für Taschenlampenbatterien besteht nach **D. R. P. 333 485** aus einer leichtentfernbaren nicht hygroskopischen Isolierschicht.

Ein galvanisches Element besteht aus einem äußeren Zinkzylinder, in dem sich eine hohle poröse Kohleröhre befindet, die mit einer depolarisierenden, durch Verkochen gewonnenen, in Form gepreßten Masse aus 240 Tl. Graphit, 160 Tl. Braunstein, 8 Tl. Kaliumchlorid, 20 Tl. Permanganat, 50 Tl. Salmiak und 500 Tl. einer gesättigten Permanganatlösung gefüllt ist. Die Kohleröhre ist mit saugendem Stoff oder Löschpapier umhüllt, der Raum zwischen Zink und Kohle mit einem getrockneten, vor Gebrauch der Zelle mit Wasser anzufeuchtenden Gemenge von 400 Tl. Gips, 500 Tl. Dextrin, 100 Tl. Salmiak, 8 Tl. Kaliumchlorid und 1 Tl. Quecksilbersulfat angefüllt. **(A. P. 809 647.)**

Zur Erzeugung feuchtigkeitsundurchlässiger plattenförmiger Elektroden für Trockenelemente preßt man zwei Schichten aus einem innigen Gemisch von Braunstein und Graphit, von denen die eine mit Paraffin imprägniert wird, zu einer festen Platte zusammen. Die paraffinhaltige Schicht ist dann die feuchtigkeitsbeständige, die andere Schicht die aktive Seite der Elektroden. **(D. R. P. 322 043.)**

Nach **D. R. P. 350 248** überzieht man die gepreßten Braunstein-Graphitkörper der Trockenelemente mit einer kolloidalen Hüllschicht.

Nach **D. R. P. 211 073** verwendet man zur Herstellung des Elektrolyten für Trockenelemente auf 50 kg Salmiak etwa 3,57 kg Kaliumacetat statt der sonst gebrauchten Sulfatlösungen, da dieses Salz eine erheblich größere Leitfähigkeit besitzt, nicht klettert und nicht hygroskopisch ist, so daß die Füllung nicht auskrystallisieren kann. Außerdem hat dieser Zusatz den Vorteil, daß der Elektrolyt das Zink ohne Stromabgabe nicht angreift und die Energie der Quecksilberverbindungen den Elementen lange Zeit erhalten bleibt.

Als Erreger für das galvanische Trockenelement des **D. R. P. 333 636** dient das wasserlösliche nicht hygroskopische Ammonium-Zinkdoppelchlorid, das man als feines Pulver in das Element einführt. In dieser Form ist das Salz lange haltbar und tritt in Wirkung, wenn man das Element vor dem Gebrauch mit Wasser füllt.

Zur Herstellung von Beutelelektroden für alkalische Primärelemente bekleidet man die in bekannter Weise durch Pressen von Braunsteinmasse hergestellte Elektrode mit Draht, Gaze oder fein gelochtem, dünnen Blech aus Nickel, verbindet diese Metallhaut leitend mit der Kohle und umwickelt das Ganze mit Leinwand. Auf diese Weise erhalten auch minderwertige Massen, z. B. schlechtleitendes Mangansuperoxyd oder ebensolcher Graphit, größere Stabilität, und die Kontaktmasse wird infolge der großen Abnahmeoberfläche und guten Leitfähigkeit völlig ausgenutzt. Bisher war eine solche Metallhilfselektrode in Verbindung mit der aktiven Masse bei Anwendung von Chlorsalzen oder Sulfaten nicht herstellbar, da elektrische Nebenwirkungen entstanden, die die Elektrode bald zerstörten. Das nach vorliegendem Verfahren hergestellte Element kann mit außergewöhnlich hohen Stromstärken belastet werden. **(D. R. P. Anm. A. 24 257, Kl. 21 b.)**

Vgl. auch die Konstruktion der Beutelelektroden für galvanische Elemente nach **D. R. P. 291 054, 328 698, 333 539** u. a.

Beim Eindicken von Alkalilaugen, wie sie für die Erregermassen alkalischer Trockenelemente und Sammler nötig sind, setzt man der Alkalilauge neben der das Eindicken bewirkenden Stärke ein Metalloxyd, z. B. Magnesia, zu, das mit der als Nebenprodukt entstehenden organischen Säure (Oxalsäure) eine Verbindung eingeht, welche Zink nicht angreift. Man homogenisiert also, z. B. zur Herstellung einer starken, brauchbaren Lauge, evtl. durch Erhitzen einen teigförmigen Elektrolyten mit einer Mischung von Weizenkleie und Magnesiumoxyd. **D. R. P. Anm. 25 006, Kl. 21 b.)** S. a. **D. R. P. 282 497** u. **Zus. 336 466.**

Zur Herstellung von Trockenelementen mit gallertartiger Füllmasse aus Alkalilauge und Stärke taucht man die erhitzten Elektroden in eine heiße Mischung von 21 gräd. Natronlauge mit $^{1}/_{2}$—1% Stärke, um sie möglichst tief zu imprägnieren. Nach dem Erkalten wird die Masse geléeartig fest, während sie bei Verwendung von Kalilauge nach dem Erkalten sirupös wird. **(D. R. P. 261 319.)**

Eine Trockenzelle mit Zinkelektrode erhält nach **E. P. 135 502/1919** im Innern eine schwammige Kathode aus einem Gemenge von Gips, Stärke und Borax und arbeitet mit einem gelatinösen Elektrolyten, der aus 25,5% Maisstärke und 36,7% Zink- und Ammoniumchlorid besteht.

Als eingedickter Elektrolyt für galvanische Elemente eignet sich nach **D. R. P. 332 598** eine Gallerte, die man durch Erwärmen einer Mischung von 4—5 Tl Kaolin oder Ton oder Talkum mit 1 Tl Mehl und dem flüssigen Elektrolyten erhält. **(D. R. P. 332 598.)**

Zur Verdickung des Elektrolyten galvanischer Elemente setzt man dem auch sonst verwendeten Gips neben Infusorienerde, die den Gips in Schwebe erhält und so die Bildung eines schwammartig porösen Gebildes bewirkt, noch Eibischwurzel oder Borsalze zu, die das Gerinnen der Masse verzögern. **(D. R. P. 324 587.)**

Zur Unschädlichmachung der hygroskopischen Eigenschaften des Elektrolyten, der in unwirksamem Zustande in ein galvanisches Element eingefüllt wird, mischt man ihn mit pulverigem Tragant und verwendet die leicht klebrige Krümelmasse zur Füllung. Vor dem Gebrauch wird das Element durch Zusatz von lauwarmem Wasser gebrauchsfertig gemacht. **(D. R. P. 157 416.)**

Ein lange Zeit ohne Stromentladung trocken lagerbares Element wird dadurch hergestellt, daß man die in Fließpapier eingehüllte, in den Zinkzylinder einzusetzende Kohlenpuppe vor dem Einsetzen mit Weizenmehl einreibt. **(D. R. P. 311 119.)**

Siehe auch die Herstellung von Trockenbatterien und Taschenlampen, bei denen zwei oder mehr Einzelelemente von einer gemeinsamen Papphülse umschlossen sind, nach **D. R. P. 331 582.**

Ein Trockenelement besteht aus einer von einem Celluloidgitterrahmen umgebenen porösen, inaktiven, z. B. Glaswolleschicht, die den Elektrolyten aufsaugt, wobei eine oder mehrere negative Lösungselektroden unter Zwischenfügung einer feuchten, gut leitenden, aber die Lösungselektrode außer Stromschluß nicht angreifenden, an das positive System angelegten neutralen Zwischenschicht mit dem Ganzen zu einem nach außen flüssigkeitsdichten Körper verbunden sind. Als positives System dient eine Bleisuperoxydplatte, die einmal von der celluloidumgebenen getränkten Glaswolle und unter Zwischenfügung einer mit Zinksulfatlösung getränkten porösen Schicht von ein oder zwei amalgamierten Zinkplatten umgeben ist. **(D. R. P. 314 811.)**

Über die Konstruktion eines galvanischen Braunsteinelementes, das einem stabilen metallischen Träger für die Braunsteinmasse erhält, ist in **D. R. P. 339 828** beschrieben.

Um das Zink in galvanischen Elementen vollständig auszunützen, verwendet man als Ableiter, der zugleich Träger des Zinks sein kann, Cadmium. **(D. R. P. 328 689.)**

Zum Auffrischen von Braunstein-Kohle-Zink-Salmiakelementen wird die Kohlenelektrode nach **Techn. Rundsch. 1908, 652** zunächst von dem Braunsteinbeutel befreit und mit einer neuen Mischung von Braunstein und Kohle umgeben. Ebenso kratzt man die etwa anhaftenden Krystalle von dem Zink ab, amalgamiert die Stäbe evtl. neu, reinigt die Klemmschrauben oder erneuert sie, paraffiniert das obere Kohlenende und bringt als neuen Elektrolyten eine gesättigte Lösung von 100 g Salmiak in 350 g Wasser in das Batteriegefäß. Das lästige Kriechen oder Ausblühen [24] der Salze kann man vermeiden, wenn man die Flüssigkeit mit einer dünnen Erdölschicht bedeckt oder den Gefäßrand auf beiden Seiten einige Zentimeter breit mit Vaseline einreibt.

Zum Regenerieren verbrauchter Braunsteinelektroden setzt man die Kohlenelektrode je nach der Stärke der den Stab umgebenden Masse in einer Salzlösung während 5—12 und mehr Tagen dem sehr schwachen Strom von 0,05—0,1 Amp/qdm aus, wobei die Stromdichte jedenfalls so zu regeln ist, daß Sauerstoffblasen nicht in stärkerem Maße zur Bildung gelangen. **(D. R. P. 310 866.)**

Zur Regenerierung erschöpfter Trockenelemente hebt man die Deckschicht der Taschenlampenbatterien ab und füllt unter gleichzeitiger Zuleitung eines dem Entladestrom entgegengesetzt gerichteten Gleichstromes einen Depolarisator, bestehend aus Manganchlorür und Salmiak oder Zinkchlorür und Zinksulfid ein. Es wird so das verbrauchte Elektrodenzink reduziert und der an der Kohlenelektrode entstandene Wasserstoff durch den sich bildenden Sauerstoff in Wasser verwandelt, während gleichzeitig die Manganverbindung an der Anode einen starken braunschwarzen Niederschlag liefert. **(D. R. P. 312 266.)**

Zum Auffrischen der Depolarisationsmassen von erschöpften Braunsteinelementen kocht man das gepulverte Material zwecks Auflösung der eingeschlossenen Salze mit Salmiaklösung, wäscht die Lösung aus und oxydiert die Masse unter Einwirkung unterchlorigsaurer Salze bei hohem Druck in der Wärme oder elektrolytisch unter gleichzeitiger Anwendung oxydierender Mittel. Man kann auch in einer Lösung von Magnesiumchlorid oder Kaliummanganat oder Bichromat elektrolysieren, wodurch unterchlorigsaure Salze bzw. Sauerstoff entstehen. **(D. R. P. 315 335.)**

Zur Auffrischung von Kohle-Braunsteinelektroden für Naßelemente legt man die Beutel nach **Lohnstein** und **Gollner** mehrere Stunden in verdünnte Schwefelsäure, spült mit Wasser ab und trocknet. Hierbei wird das Manganoxydoxydul in Mangansuperoxyd und -sulfat zerlegt, so daß in der Tat eine Regenerierung stattfindet. Die Hauptwirkung der Schwefelsäure beruht jedoch auf der Entfernung der Zinksalzkrusten, die das Gewebe verkleben, wie **R. Nowotny** dadurch bewies, daß er die Schwefelsäure durch 10—20proz. Salmiaklösung ersetzte und die Beutel in dieser Lösung 2 Stunden kochte. Diese Methode hat gegenüber dem Säureverfahren den Vorteil, daß man die abfallenden Salze wieder verwenden kann. **(Elektrochem. Z. 20, 91; 26, 17 u. 45.)**

Über die Wiederverwendung der Bestandteile von erschöpften Leclanchéelementen und von Elementen dieses Typus, siehe **D. R. P. 242 795.** Man chloriert die Masse oder laugt sie unter Vermeidung der Mitlösung von Manganverbindungen mit verdünnter Salzsäure aus und oxydiert die manganhaltigen Rückstände.

Nach **D. R. P. 345 264** behandelt man die aus erschöpften Trockenbatterien stammende sog. Puppenmasse bis zur Überführung des Manganoxyduls in Braunstein mit Ozon.

Über die Verwertung gebrauchter Taschenlampenbatterien unter Verwendung bekannter Regenerierverfahren für die Depolarisationsmasse siehe **D. R. P. 331 048.**

26. Andere Typen galvanischer Elemente. Gas-, Kohlelösungs-(Brennstoff-)Ketten.

Über die Herstellung und Eigenschaften eines Calomel-Normalelementes mit der Kombination Cadmiumamalgam-Cadmiumchlorid (kryst.), Quecksilberchlorür-Quecksilber, die eine bessere Reproduzierbarkeit und Konstanz besitzt als die Normalzelle von **Clark** und **Weston,** siehe das Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 211.**

In den galvanischen Elementen von **Gerardin** war das Zink durch Feil- oder Drehspäne von Gußeisen ersetzt; ein Eisenstreifen, in die Eisenfeile eingesetzt, diente als Rheophor. Das Eisenelement wurde in gewöhnliches Wasser eingetaucht, in der Kohlenzelle befand sich eine Lösung von Eisenchlorid mit Königswasser vermischt. Die Kohle bestand aus gepulvertem Retortenkoks mit Zusatz von Paraffin. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 886.)**

Das Ansetzen z. B. der Meidinger-Elemente ist kurz in **Techn. Rundsch. 1912, 682** beschrieben.

Über Abänderung des Zweiflüssigkeitselementes mit Kohlediaphragma von Art der Bunsen-Elemente **(D. R. P. 240 323)** siehe **D. R. P. 245 806.**

Nach **Techn. Rundsch. 1906, 158** setzt sich die Chromsäurefüllung für Bunsenelemente zusammen aus einer Lösung von 150 g des leichter als das Kaliumsalz löslichen Natriumbichromats und 250 g Schwefelsäure in 350 g Wasser.

Über Herstellung eines galvanischen Zweiflüssigkeitselementes von hoher Spannung und geringem inneren Widerstand mit 50proz. Natronlauge als Erregerflüssigkeit und einer Lösung von 1 Tl. Chromsäure, 1 Tl. Salzsäure und 2 Tl. wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung als Depolarisationsflüssigkeit siehe **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 333.** Die beiden Flüssigkeiten trennt man durch einen porösen Tonzylinder, als negative Elektrode dient Zink, als positive Kohle.

Ein galvanisches Element von hoher Spannung enthält nach **D. R. P. 344 508** in einer konzentrierten Natriumbichromat-Schwefelsäurelösung eine Kohlenelektrode und durch ein Diaphragma abgetrennt, in Kalilauge stehend, eine Zinkelektrode.

Das Nitroinelement, das zum Laden von Sammlern dienen kann, die Metallfadenlampen speisen, oder das direkt zum Betriebe dieser Lampen verwendet wird, wobei die Lampenstunde nur 0,3 (Goldwert) Pfennige kosten soll, besteht nach **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 672** aus einem Kohlenbecher als positive Elektrode, der mit Nitroin als Depolarisator gefüllt ist. Das Nitroin ist eine Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxydationsmitteln. Die negative Elektrode besteht aus Zink, das in Zinksulfatlösung taucht; für eine KW.-Stunde werden 0,86 kg Zink verbraucht.

Das „Wedekind - Element" ist nach **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1909, 169** ein Primärelement vom Kupfer-Zink-Alkalityp, das zur Stromerzeugung nur Metalle und Salze braucht und nach Entfernung des verbrauchten Elektrolyts durch Regeneration (Erwärmung) stets auf seinen Urzustand zurückzubringen ist. Bezüglich der Vorzüge dieser beständigen Elektrizitätsquelle gegenüber anderen ähnlich arbeitenden Elementen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Über Herstellung und Abänderung des Dura - Elementes siehe **D. R. P. 157 416** und **202 421.**

Zur Herstellung eines Elementes, dessen Kathode aus eigens präpariertem Kupferoxydulkupferoxyd besteht, verwendet man nach **F. P. 455 509** einen Elektrolyten, der aus 177 g Stärkeemulsion und 4,5 kg reinem Ätznatron besteht.

Das von **Edison-Lalande** angegebene Delef - Element ist ein in bequemer Form ausgeführtes Kupferoxyd-Alkali-Zinkelement, dessen Wirkungsweise auf der Reduktion des Kupferoxydes zu Kupfer und Oxydation des Zinks unter gleichzeitiger Auflösung des Zinkhydroxyds in Natronlauge besteht. Die glasharten, aber feinporösen Kupferoxydelektroden erleiden durch die Reduktion während der Stromabgabe keine Änderung und werden nach Verbrauch mit Leichtigkeit durch Erhitzen an der Luft zu Kupferoxyd regeneriert. Das Element, das im Glas- oder Eisenbehälter hermetisch verschlossen geliefert wird, so daß die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft durch die Natronlauge ausgeschlossen ist, arbeitet im Verbrauch an Zink und Ätznatron sehr billig, ist, weil primär, von anderen Elektrizitätsquellen unabhängig und eignet sich wegen seiner großen Ampère- und Dauerleistungen für Schiffs- und Eisenbahnbeleuchtungen, Elektrolyse und Galvanoplastik. **(Wiechmann, Elektrochem. Z. 1907, 69.)**

Das galvanische Primärelement des **D. R. P. 333 443** und **348 161** enthält Zink in alkalischer, und von ihm durch ein Diaphragma abgetrennt, Kohle in saurer, z. B. in Chromatlösung.

Ein galvanisches Element mit nahezu konstanter Entladespannung ist dadurch gekennzeichnet, das Quecksilberoxyd und Graphit innigst gemengt als Depolarisator in einer Hülle eingeschlossen und mit einer Ableitungselektrode aus einem Metall der Eisengruppe versehen ist, daß ferner die Lösungselektrode aus Zink oder feinverteiltem Cadmium und die Erregerflüssigkeit aus einer wässerigen Ätznatron- oder Natriumsulfatlösung besteht. **(D. R. P. 152 659.)**

Über das von **Féry** konstruierte galvanische Element, das durch die Luft depolarisiert wird, siehe **Löser, Zentralbl. 1919, II, 52.**

Versuche, durch Verbrennung von Kohle (anstatt des Zinks in galvanischen Elementen) unter dem oxydierenden Einfluß von Alkalinitraten Elektrizität zu gewinnen, sind schon in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1882, 1141** beschrieben. Vgl. **D. R. P. 6123.**

Bei der Verbrennung von Kohle zu Kohlensäure wird ein um so größerer Arbeitswert gewonnen, je niedriger die Oxydationstemperatur ist (und zwar bei 17° über 96 000, bei 1500° nur etwa 91 000 cal.), wenn der Vorgang, wie z. B. in einer galvanischen Kette, möglichst isotherm und reversibel geleitet wird. (Brennstoffelemente.)

Bisher ist dieses gewaltige Zukunftsproblem noch nicht gelöst, ebensowenig auf dem Wege über die Verwendung der Kohle als Lösungselektrode eines Elementes noch durch den Bau der Gaselemente. In beiden Fällen bildet das Haupthindernis des Erfolges der in molekularer Form äußerst träge reagierende Sauerstoff, während bei seinem Ersatz durch Oxydationsmittel die Regeneration dieser Gegenelektrode selbst wieder Energie verbrauchen würde. **Haber** versuchte die Reaktionsträgheit des Sauerstoffes dadurch zu überwinden, daß er hohe Temperaturen anwandte. In der Tat gelang so die Konstruktion eines aus 500° heißem, beiderseitig mit Platin belegtem Glas gebildeten Elementes, an dessen beiden Flächen Luft bzw. Kohlenoxydgas vorübergeleitet wurden.

Zur Herstellung eines Elektrolyten für Brennstoffelemente hoher Temperatur verwendet man an Stelle eines feuerflüssigen Stoffes einen emailartigen, nicht fließenden, gasundurchlässigen und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten Metallelektrode möglichst angepaßten Stoff, der aus einer geschmolzenen Mischung der emailbildenden, alkalisch reagierenden Substanzen (Borax, Alkaliphosphat, -silicat oder -carbonat) mit Metalloxyden besteht, die erst bei erhöhter Temperatur elektrolytische Leiter sind, also z. B. Oxyden des Mangans, Chroms, Eisens, Vanadins oder Urans. Man kann auch fertig gebildetes Natriumvanadat oder -ferrat als Emailelektrolyt verwenden, verschmilzt jedenfalls die Gesamtmischung, pulvert sie und trägt sie als elektrolytische Zwischenschicht zwischen der positiven und negativen Elektrode auf. **(D. R. P. 308 585.)**

Ein Brennstoffelement ist durch eine durch Luft depolarisierbare Metalloxydelektrode gekennzeichnet, die von der Kohle- oder Brenngaselektrode durch eine feuerfeste basische Masse

getrennt ist, die aus geschmolzenen Salzen besteht. Zweckmäßig setzt man der die Brennstoffelektrode bildenden Kohle während der Bereitung die Leitfähigkeit des Diaphragmas nicht behindernde Salz- oder Sodamengen zu und wählt als Metalloxyd Eisenoxyduloxyd allein oder mit Zusatz von Eisenoxyd. Nach dem Zusatzpatent sind ebensowohl die Kohlen- als auch die Luftelektrode je von einem Diaphragma umgeben und zwischen beiden befindet sich der geschmolzene Elektrolyt. **(D. R. P. 325 783** und **325 784.)**

Über die Konstruktion eines Brennstoffelementes mit feuerfesten Diaphragmen im schmelzflüssigen Elektrolyten siehe **D. R. P. 341 121.**

Das Gaselement von **Bucherer,** in dem durch Zufuhr von Kohlenoxyd zu einer aus kohlenstoffreichem Eisen oder Nickel bestehenden hohlen Anode unter Mitwirkung von an der Kathode zugeführtem Sauerstoff durch Bildung von Kohlendioxyd in geschmolzenem Alkalicarbonat als Elektrolyt ein elektrischer Strom erzeugt wird, ist in **D. R. P. 88 327** beschrieben.

Über das Gaselement von **W. Borchers** und die Widersprüche, die seine Angaben erfuhren seitens **F. Quinke, C. J. Reed, H. H. Barnes** und **E. Veesenmeyer,** siehe **Z. f. Elektrochem. 1894, 403; Chem. Industr. 1894, 550; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 101.**

Über die Hypochlorit-Kohlekette, einen neuen Typus galvanischer Elemente, in der amorpher Kohlenstoff bei Zimmertemperatur mittels eines starken Oxydationsmittels in Kohlendioxyd übergeführt wird, siehe **K. A. Hofmann** und **Ritter, Ber. 47, 2230.** Vgl. **A. Thiel, Z. f. Elektrochem. 21, 325.**

Über die Jonesche Kohlenbatterie, mittels derer man 66% der elektrischen Energie nutzbar machen kann, bestehend aus einer Kohlenkathode und einer Zinnanode in wässerigem Kaliumhydroxyd als Elektrolyt, mit Quecksilberoxyd als Depolarisator, siehe **K. Pietrusky, Dingl. Journ. 1905, 404.**

27. Literatur und Allgemeines über Stromsammler (Akkumulatoren). Vorgang. Kilowattstundengewichte. Kastenmaterial.

Deutschl. Stromsammler(-platten) 1/2 1914 E.: 519; A.: 32157 dz.

Paweck, H., Vorlesungen über elektrische Akkumulatoren. Mit Einführung in die elektrochemische Theorie. Wien 1919. — Grünwald, F., Die Herstellung der Akkumulatoren. Halle 1903. — Bernbach, W., Die Akkumulatoren, ihre Theorie, Herstellung, Behandlung und Verwendung mit Berücksichtigung der neueren Sammler. Leipzig 1905. — Elbs, K., Die Akkumulatoren. Gemeinfaßliche Darstellung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung. Leipzig 1919. — Bein, W., Elemente und Akkumulatoren, ihre Theorie und Technik. Aus Wissen und Können, Sammlung von Einzelschriften aus reiner und angewandter Wissenschaft, herausgegeben von Weinstein. Leipzig 1908. — Kretzschmar, F. E., Die Krankheiten des stationären elektrischen Bleiakkumulators, ihre Entstehung, Feststellung, Beseitigung, Verhütung; für Batteriebesitzer, Betriebsleiter, Maschinenmeister und Installateure. München und Berlin 1912. — Schoop, P., Die Sekundärelemente. Halle 1896.

Über Neuerungen auf dem Gebiete der Akkumulatoren- und Elementetechnik unterrichtet eine Arbeit von **A. Blaschke** in **Elektrochem. Z. 26, 87.**

Genaue Vorschriften für die Behandlung der Akkumulatoren bringt **E. Sieg** in **J. f. Gasbel. 13, 192.**

Siehe auch die Verhaltungsmaßregeln zur Behandlung des Bleiakkumulators im Fabrikbetrieb von **Beckmann** in **Chem.-Ztg. 1921, 171.**

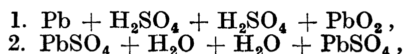
Ein Akkumulator ist eine Vorrichtung, mittels der elektrische Energie in chemische umgewandelt, als solche aufgespeichert und im Bedarfsfalle wieder in Elektrizität rückverwandelt wird.

Ritter beobachtete 1803 die Entstehung eines Polarisationsstromes, als er in verdünnte Schwefelsäure eingetauchte Bleiplatten mit einer Stromquelle verband. **G. Planté** erkannte die Steigerung der Kapazität solcher Platten, wenn er ihre Oberfläche durch Auflockerung (Laden und Entladen unter häufigem Polwechsel) vergrößerte. Diesen sehr lange Zeit währenden Formierungsvorgang verkürzte **Faure,** indem er die in die Tiefe reichende Porosität durch Aufstreichen einer Paste aus Bleioxyd oder Mennige oder Bleistaub mit Schwefelsäure auf die Platten erzeugte.

Der Sammler besteht aus einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäße, in dem sich zwei sich nicht berührende Bleiplatten befinden, von denen die eine, positive, mit Bleisuperoxyd, die negative mit porösem Blei bedeckt ist.

Zur Füllung von Akkumulatoren eignet sich Schwefelsäure von 22—27% am besten, weil sie die höchste Leitfähigkeit besitzt. Bedingung ist die möglichste Reinheit der Säure, namentlich darf sie kein Arsen und Eisen enthalten. **(Chem.-Ztg. 1921, 126.)**

Dem Vorgange nach feststehend sind in der Wirkung der Sammler die beiden Reaktionen

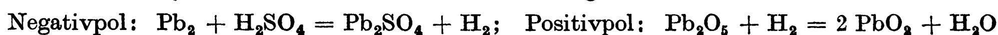


$$1.\ Pb + H_2SO_4 + H_2SO_4 + PbO_2\,,$$
$$2.\ PbSO_4 + H_2O + H_2O + PbSO_4\,,$$

also die Umwandlung von schwammigem Blei und Bleisuperoxyd in Bleisulfat unter Bildung der äquivalenten Menge Schwefelsäure. Die Reaktion 1 nach 2 erfolgt, wenn die Platten leitend

verbunden sind, unter Abgabe von Elektrizität so lange, als noch poröses Blei, Schwefelsäure und Bleisuperoxyd in genügender Menge vorhanden sind, die Reaktion 2 nach 1 unter Zufuhr von Elektrizität mittels einer Dynamomaschine oder einer anderen elektrischen Stromquelle.

Nach **Ch. Féry** vollziehen sich bei der Entladung des Akkumulators die Reaktionen



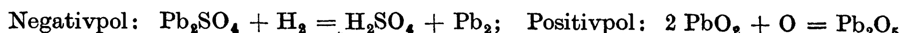
Negativpol: $Pb_2 + H_2SO_4 = Pb_2SO_4 + H_2$; Positivpol: $Pb_2O_5 + H_2 = 2\,PbO_2 + H_2O$

oder zusammengefaßt in die umkehrbare Gleichung



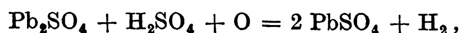
$$Pb_2 + H_2SO_4 + Pb_2O_5 \leftrightarrows Pb_2SO_4 + H_2O + 2\,PbO_2\,,$$

während bei der Ladung die umgekehrte Reaktion



Negativpol: $Pb_2SO_4 + H_2 = H_2SO_4 + Pb_2$; Positivpol: $2\,PbO_2 + O = Pb_2O_5$

stattfindet. Da die Entladung nur in Gegenwart von wenig Säure bei Vorhandensein überschüssigen Bleies vor sich geht, entsteht am negativen Pol ein leicht oxydierbares Plumbosalz



$$Pb_2SO_4 + H_2SO_4 + O = 2\,PbSO_4 + H_2\,,$$

so daß es sich empfiehlt, eine entladende Batterie nicht sich selbst zu überlassen, da sich sonst die negativen Pole sulfatisieren, wobei das leitende Plumbosalz in nichtleitendes Plumbisalz übergeht. **(Zentralbl. 1919, III, 628.)**

Bei vorsichtiger Ladung des Akkumulators verläuft der Prozeß eher endotherm als exotherm, bei schneller Ladung findet hingegen durch die beschleunigte Hydratisierung der Sulfationen Säureentmischung statt. Einzelheiten, wie auch überhaupt Vorschriften zur Behandlung und Ladung von Sammlerbatterien bringt **A. Langer** auf Grund zwölfjähriger Erfahrungen mit einer 120zelligen Sammlerbatterie in **Chem.-Ztg. 44, 749.**

Zur Formierung der Platten stellt man die blanken Bleitafeln nach **Planté** in verdünnte Schwefelsäure und leitet kurze Zeit einen Strom durch, so daß sich an der positiven Platte eine dünne, mehr Raum als das Blei einnehmende Bleisuperoxydschicht bildet, worauf man den Strom umkehrt und dieses Superoxyd zu Blei reduziert, das nunmehr ein kleineres Volumen einnimmt, wodurch diese Schicht porös wird. Verfährt man in monatelanger Arbeit so weiter, so erhält man schließlich die äußerst fest haftenden Schichten in einem allerdings teueren Verfahren. Billiger und rascher gelangt man zum Ziel, wenn man nicht in Schwefelsäure, sondern in einer anderen Säure arbeitet, da die Bleisuperoxydschicht hier immer weiter wachsen kann. Die negativen Platten bleiben bei diesem Verfahren unverändert, und man kann daher poröse Bleischichten nur erhalten, wenn man die Platten zuerst als positive formiert und dann zur Reduktion in derselben Lösung oder in verdünnter Schwefelsäure mit umgekehrt laufendem Strom speist.

Das mechanische Formierungsverfahren von **Faure** besteht darin, daß man zwischen Bleiplatten auf elektrolytischem Wege einen teigigen Niederschlag aus Mennige im Gemisch mit einem Metallsalz erzeugt, das, wie z. B. Mangan-, Nickel- oder Silbersalz, Elektrizität aufzuspeichern vermag. Das Plattenpaar taucht, wie üblich, in verdünnte Schwefelsäure, so daß bei Stromschluß auf der positiven Platte Bleisuperoxyd, auf der negativen reduziertes Metall entsteht. **(D. R. P. 19026.)**

Über die Art der Befestigung der Platten in den Gefäßen und den mechanischen Teil der Akkumulatorenindustrie berichtet **Strasser** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 583.**

Eine Kilowattstunde wiegt, wenn man die einzelnen Sammler bzw. Krafterzeuger dem Gewichte nach miteinander vergleicht, beim schweren, stationären Bleiakkumulator 130 kg, bei den transportablen Bleigittersammlern 85—100 kg, bei den leichtesten Konstruktionen nur die theoretischen 26 kg und noch weniger, wenn auf die Dauerhaftigkeit keine Rücksicht genommen wird. Beim alkalischen Akkumulator wird eine Kilowattstunde durch ein Gewicht von 28—33, bei höchster Vollkommenheit von nur 14 kg erzeugt, während sich für komprimierte Luft von 100—120 Atm. 10—12 kg, für Dampfbetrieb bei fünfstündiger Arbeitszeit 20 kg und beim Benzinmotor nur 0,5 kg pro Kilowattstunde errechnen lassen. **(L. Strasser, Elektrochem. Z. 1918, 154.)**

Im Jahre 1910 wurden für Bleiakkumulatoren im Werte von 60 Millionen Mark 70 000 t Blei verarbeitet.

Ein Sammlerkasten aus Phenolharz oder einem anderen festen und wärmebeständigen Stoff erhält zur Erhöhung der Wärmebeständigkeit und Bruchfestigkeit einen mit der Grundmasse durch Vulkanisation fest zu verbindenden Hartgummi-Innenüberzug. **(D. R. P. 306 358.)**

Nach einem anderen Verfahren verstärkt man die Akkumulator-Hartgummikästen durch anzuvulkanisierende Verstärkungsrippen aus Bakelit oder auch Eisen oder Aluminium, die durch Verbleiung oder sonstigen Schutz gegen den Säureangriff geschützt werden. **(D. R. P. 316 406.)**

28. Sammlerelektrodenformierung, Formierungsmassen, -zusätze, -binde- und -härtungsmittel. Massenträger und -schutzdecke. — Rückstandsverwertung.

Ein Verfahren zur Ausnützung der an der Anode freiwerdenden, meist unbenützt gelassenen Energie bei der Elektrolyse z. B. von Zinksulfatlösung, bei der am positiven Pol Sauerstoff auftritt, zur Formierung von Akkumulatorplatten, die man als Anoden einschaltet, ist in **D. R. P. 79 237** beschrieben.

Zur Formierung von Akkumulatorplatten setzt man aus reinem Bleiglycerat mit oder ohne Anwendung leitender Träger gebildete Elektroden bei Anwesenheit von Permanganat und Schwefelsäure der oxydierenden Wirkung des elektrischen Stromes aus und erhält, da die Glycerinzersetzungsgleichung (Bildung von Braunstein)



$$C_3H_8O_3 + 4\,KMnO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + H_2C_2O_4 + CO_2 + MnO_2 + H_2O$$

vor sich geht, die wirksame Verbindung von Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd, also ein Bleisalz der manganigen Säure. **(D. R. P. 80 420.)** Nach den **Zusatzpatenten D. R. P. 82 787** und **82 792** sollen bei der Formierung von Sammlerplatten Gemische von Glycerin und Buttersäure oder Milchsäure besonders geeignet sein.

Nach **G. V. Knorre** soll dagegen in den Bleiakkumulatoren jeder Zusatz von Manganverbindungen vermieden werden, da diese die Rolle von Sauerstoffüberträgern spielen und so entladend auf den Akkumulator einwirken. **(Z. f. Elektrochem. 3, 363.)**

Zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler stellt man durch Verrühren reiner, stark verdünnter Butter- oder Milchsäure mit überschüssigem Bleioxyd eine aus reinem, basischem Bleisalz bestehende wirksame Masse dar, die, sofort auf die Masseträger aufgetragen, in kurzer Zeit zu einem steinharten Kuchen erstarrt. **(D. R. P. 99 572.)**

Nach anderen Verfahren versetzt man das Bleioxyd mit Chondrin- oder Glutingallerte und Kaliumbichromat bzw. mit Ammoniak und Magnesiumsulfat, oder verschließt die Öffnungen der mit der wirksamen Masse zu belegenden Gitter mit Quarzsand oder anderen nicht leitenden porösen Massen, die durch ein Bindemittel zusammengehalten werden, und soll auch so feste Tafeln erzeugen können. Durch Ausfüllung des Zwischenraumes zwischen den Elektrodenplatten durch das schlechtleidende Bleisuperoxyd soll es ferner ermöglicht werden, daß man die Elektrodenplatten sehr nahe aneinander heranrücken kann. **(D. R. P. 82 711, 82 956, 82 798 und 83 154.)**

Als wirksame Masse für elektrische Sammler verwendet man nach **D. R. P. 95 903** sirupöses Bleilactat, nach **D. R. P. 105 055** krystallisiertes Bleilactat, nach **D. R. P. 105 056** statt des Bleilactates $(C_3H_5O_3)Pb$ solches von der Zusammensetzung $C_3H_4O_3Pb$. Letzteres gibt mit Bleioxyden und Wasser eine Paste, die längere Zeit plastisch bleibt und in diesem Zustande verarbeitbar ist, bald jedoch zu einem festen Körper erstarrt.

Zur Formierung positiver Polelektroden nach **Planté** formt man zur Abkürzung des Verfahrens die reinen Bleiplatten in einem Elektrolyten aus verdünnter Schwefelsäure vor, der man zur Reduktion des Bleisuperoxydes Oxalsäure oder Glucose zusetzt, worauf die Platten, wie üblich, in Schwefelsäure allein weiter formiert werden. **(D. R. P. 150 620.)**

Zur Herstellung elektrischer Sammler füllt man die durch ausziehbare poröse Scheidewände gebildeten Teile einer porösen Zelle nach **D. R. P. 100 878** mit einer Mischung von Bleioxyden mit organischen Kalksalzen, der man Alkalisulfate und Schwefelsäure beisetzt.

Nach **D. R. P. 104 230** stellt man die wirksame Masse für Stromsammlerelektroden aus Bleioxyden her, die man in der üblichen Weise, jedoch aus Bleiweiß oder Bleihydroxyd erhält, das auf elektrolytischem Wege gewonnen wurde. Die auf diese Weise in großer Feinheit erhaltenen Bleioxyde verringern das Gewicht der Elektroden und erhöhen ihre Kapazität.

Zur Herstellung von Sammlerplatten aus Bleioxydmasse vereinigt man kleine Röhren, Bänder oder Streifen des knetbaren Bleioxydes unter Druck zu einem Ganzen und erhält so Platten, die bei hoher spezifischer Kapazität die Möglichkeit einer schnellen Ladung und Entladung bieten. **(D. R. P. 147 659.)**

Nach **D. R. P. 334 190** verwendet man zur Formierung von Sammlerplatten ein Gemisch von krystallinischem und amorphem Bleioxyd der gleichen chemischen Zusammensetzung. Das amorphe Oxyd befördert den Säurezutritt zur Platte, die dadurch eine größere Kapazität erhält.

Als Träger der wirksamen Masse für elektrische Sammler eignet sich ihrer chemischen und elektrolytischen Unangreifbarkeit und ihrer mechanischen Festigkeit wegen eine Natrium-Bleilegierung mit 0,5—1% Natrium. **(D. R. P. 298 812.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Bleischlamm-Sammlerelektroden durch Erhitzen von reduzierbaren Bleiverbindungen mit Kohle unter Druck ist in **D. R. P. 315 592** beschrieben.

Die aktive Masse eines elektrischen Trockenakkumulators besteht nach einer in **D. R. P. 343 707** beschriebenen Bauart aus schwammigem Blei und Bleisuperoxyd, die feinst verteilt, gleichmäßig in ein Gemisch von Kohle und Graphit eingebettet sind.

Zur Herstellung versandfähiger Bleischwammelektroden durchtränkt man die Bleischicht mit der Lösung eines Salzes, das nach Verdunstung des Lösungsmittels als Stützgerippe für die Schicht zurückbleibt, und verhindert so zugleich das bei längerem Aufbewahren der Platten eintretende Aneinanderhaften der Bleischwammteilchen, das verursacht, daß der Sammler erst nach mehrmaligem Laden seine volle Kapazität erhält. Am besten eignet sich als Salz das Zinksulfat, das man auch während der Umwandlung der Superoxydschicht in die Bleischwammschicht in der Schicht selbst erzeugen kann. **(D. R. P. 155 105.)**

Zur Herstellung fester Körper, die ein Metall oder eine Metallegierung in poröser Form oder als Skelett in nichtmetallischer Grundmasse enthalten, geeignet zur Verwendung in der chemischen und elektrotechnischen (Akkumulator-) Industrie, erhitzt man ein Gemenge aus einem oder mehreren Metalloxyden mit Calciumoxyd oder seinem Carbonat oder einem ähnlichen nicht reduzierbaren Oxyd bis zum Erweichen und reduziert dann die Metalloxyde. **(D. R. P. Anm. K. 52 118, Kl. 12 g.)**

Die porösen Gußelektroden für Großoberflächenplatten elektrischer Sammler, bestehen aus einem Drahtgewebe oder -geflecht von Zink-, Magnesium, Aluminium oder Legierungen dieser Metalle. **(D. R. P. 332 216.)**

Zur Herstellung eines elektrischen Sammlers macht man Platten aus porösem Porzellan dadurch leitend, daß man sie heiß in Bleiacetat- und Bleisulfit- oder Bleiphosphidlösung eintaucht, sodann graphitiert und elektrolytisch verbleit, worauf man die aktive Masse aufbringt. Sie besteht für die negative Platte aus einem Gemisch von elektrolytisch gewonnenem, schwammigem Bleipulver mit Magnesiumoxyd und Glycerin, für die positive Platte aus einem Gemenge der beiden letzteren Bestandteile und einem höheren Bleisuperoxyd von der Zusammensetzung PbO_5 und PbO_7. **(D. R. P. 334 299.)**

Zwecks beschleunigter Bildung des Superoxydes auf den Akkumulator-Bleiplatten setzt man dem schwefelsäurehaltigen Formierungsbade statt der bisher verwendeten Chlorentwicklung bewirkenden Chlor- und Chlorwasserstoffsäure Überchlorsäure als solche oder in Salzform zu. **(D. R. P. 90 446.)**

Nach **D. R. P. 329 787** verwendet man im elektrischen Stromsammler von hoher Leistung und Haltbarkeit mit einer gegen sonst um 100% erhöhten Kilowattleistung als Elektrolyte Blei- oder Kupferperchlorat oder die Perchlorate anderer Metalle, die gegen Überchlorsäure indifferent sind, und Elektroden aus Metallen der Legierungen, die wie Ferrosilicium ebenfalls von Überchlorsäure oder ihren Salzen nicht angegriffen werden. Bringt man auf die wagrecht liegende positive Bodenelektrode soviel Bleioxyd auf, als dem beim Ladevorgang kathodisch abzuscheidenden Metall entspricht, so bildet sich beim Laden Bleisuperoxyd, beim Entladen hingegen an der Anode wieder Bleioxyd.

Zur Gewinnung einer Akkumulatorenmasse vermischt man nach **F. P. 455 955** 12 Tl. Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,23 mit 3 Tl. gewaschenem Asbest und 0,5—1 Tl. Natronsilicat vom spez. Gewicht 1,18 in der Kälte.

Zur elektrolytischen Erzeugung von Bleisuperoxydschichten auf Großoberflächenplatten für elektrische Sammler setzt man dem Elektrolyten Sulfosäure- und Oxysulfosäurederivate des Methans zu, die bei der Elektrolyse nur Schwefelsäure und Kohlensäure liefern, die der fertigen Platte gegenüber indifferent sind. Schon geringe Zusatze erhöhen die Kapazität der Platten. **(D. R. P. 157 195.)**

Zur Erhöhung des inneren Zusammenhaltes der zur Herstellung von Sammlermasse dienenden Bleioxyde setzt man ihnen Pflanzenbasen (Chinin, Morphin) rein oder als Salze zu, die an der Anode zu Verbindungen oxydiert werden, die ihrerseits die Bleioxyde fest verbinden. **(D. R. P. 87 152.)**

Über Herstellung einer wirksamen Masse für elektrische Bleisammler aus Bleioxyden, Bleiblättchen, und Glaswolle mit Phenol oder Pyridin als Härtemittel siehe **D. R. P. 199 590** und **263 619.**

Als Erregerflüssigkeit für Sammlerbatterien dienen Lösungen von Cadmium-, Magnesium- und Zinksulfat, wobei letzteres auch durch ein Metallsulfat der Eisengruppe ersetzt werden kann. Das Magnesiumsalz dient als Härtungsmittel für den auf der negativen Elektrode entstehenden Niederschlag der in der Erregerflüssigkeit enthaltenen Metalle. **(D. R. P. 100 972.)**

Als Bindemittel für die wirksame Masse von Sammlerelektroden kann man auch Bernstein oder ein anderes fossiles Harz wählen, das in einer heißen Mischung von Alkohol und Terpentinöl gelöst wird. **(D. R. P. 95 787.)**

Als Aufsaugestoff für den Elektrolyten elektrischer Sammler verwendet man an Stelle von Kieselgur und Bimsstein, die mit der gebildeten Überschwefelsäure leicht zu Pulvern zerfallen, einen besonderen natürlichen Tuff (Trabotina). **(D. R. P. 147 979.)**

Ein Elektrolyt für Sammlerbatterien besteht nach **A. P. 1 362 295** aus Bimsstein und Schwefelsäure.

Nach **D. R. P. 20 833** dienen als Akkumulatorpolplatten Formlinge aus Retortengraphit und fein verteiltem Blei. Die Platten werden durch ein gegen Schwefelsäure genügend widerstandsfähiges Material, wie Asbest- oder Glaswollgewebe, voneinander getrennt.

In einem elektrischen Trockenakkumulator mit plattenförmigen Elektroden ist zwischen der dem Elektrolyten abgekehrten Seite der aktiven Masse und der Kontaktplatte ein leitendes, pulveriges, gegen den Elektrolyten beständiges Gemisch von Graphit und Kohle angebracht, und die Kontakt- und Elektrodenplatten sind von einem isolierenden Gehäuse umgeben, durch das Erhöhungen der Kontaktplatten herausragen. **(D. R. P. 342 744.)**

Zur Herstellung einer Schutzdecke für die aktive Masse von elektrischen Sammlerplatten belegt man die Oberflächen nach dem Spritzverfahren mit einem porösen Metallüberzug bzw. spritzt Gemenge von Metallen und hinterher wieder entfernbaren indifferenten Stoffen (Kaolin, Ton, Gur, Asche) auf. **(D. R. P. 322 250.)**

Zur Herstellung eines Separators für Sammlerbatterien läßt man eine sahnenartige Mischung aus Wasserglas, Borax, Schwefelsäure und Bimsstein erstarren. **(A. P. 1 362 294.)**

Die Scheideplatten für Akkumulatoren des **D. R. P. 347 615** bestehen aus Kautschukblättern, die man dicht mit säurebeständigen Fäden durchnäht, worauf man das Ganze vulkanisiert.

Weitere Scheider für elektrische Sammler, bestehen z. B. aus einer Kieselsäureskelettplatte, in die Holzmehl oder Bimsstein oder andere mit Wasserglas abbindende Stoffe eingebettet sind, wie z. B. in **D. R. P. 349 799** und **350 503** beschrieben.

Als Trennkörper für die Elektroden galvanischer Elemente oder Stromsammler eignet sich nach **D. R. P. 329 069** eine gebrannte hochporöse Masse aus Asbest und Steatit, die in Form kleiner, zackiger Körner etwa 75% ihres Gewichtes an Erregerflüssigkeit aufsaugt und in den Zwischenräumen noch eine gewisse Menge Flüssigkeit aufspeichert.

Elektrische Sammler, die radioaktive Stoffe enthalten, werden nach **D. R. P. 328 697** mit Scheidewänden aus Celluloid, Holz, Kork, Glas usw. konstruiert, die den radioaktiven Stoff unlöslich im Innern oder auf der Oberfläche verteilt, enthalten.

Zur Herstellung von durchlochten, mit isolierendem, feinlöcherigem Überzug versehenen Elektroden für elektrische Sammler überzieht man die Platten nach ihrer Durchlochung derart mit Firnis, Kollodium oder Celluloid, daß die Wandungen der Durchlochungen geschützt, die Breitseiten der Platten verbunden, der freie Durchlauf des Elektrolyten jedoch nicht gehindert ist. **(D. R. P. 152 630.)**

Nach **D. R. P. 342 976** sind die Öffnungen von Akkumulator-Separatorscheiben mit einer säurebeständigen stromdurchlässigen Haut verschlossen.

Eine Negativstützplatte für Akkumulatoren besteht aus Celluloid oder einem anderen harten, gegen verdünnte Schwefelsäure beständigen Material, an deren Seitenfläche je eine amalgamierte Zinkplatte befestigt ist. **(D. R. P. 342 813.)**

Die Abdichtung der Bleiableitung von Röhrenelektroden elektrischer Sammler, z. B. mit einem Celluloidisolierrohr, ist in **D. R. P. 322 848** beschrieben.

Nach **D. R. P. 329 901** wird die Abdichtung der Kohlenableitungen elektrischer Akkumulatoren durch eine Celluloidkonstruktion bewirkt.

Zur Aufarbeitung von Akkumulatorrückständen schmilzt man das mit Sulfat verunreinigte Bleisuperoxyd mit Kochsalz oder Magnesiumchlorid zusammen, laugt die Masse aus und verwendet das zurückbleibende krystallinische Bleioxychlorid zur Herstellung der Elektroden. **(D.R.P. 101 524.)**

Zur Aufarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler befreit man das Material von freier Schwefelsäure, trocknet, pulvert und erhitzt es so weit, daß die vorhandenen organischen Stoffe zerstört werden, andererseits aber nur so hoch, daß Bleioxyde entstehen, die noch dieselbe feine Verteilung zeigen wie die Rohstoffe. Das in der Masse enthaltene Bleisulfat wird vor dem Erhitzen durch Digestion mit kohlensauren Alkalien umgesetzt. **(D. R. P. 111 912.)**

Zur Regeneration stark sulfatisierter Stromsammlerzellen unterwirft man sie der Elektrolyse in Natriumsulfatlösung. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2184.)**

29. Alkalische Sammler (Edison-Jungner-Akkumulator): Allgem., positive Elektroden.

Als negative Platte dient beim Nichtbleiakkumulator von **Jungner-Edison** Eisen, als positive Nickeloxyd, als Elektrolyt die am chemischen Prozeß unbeteiligte, als Stromleiter dienende Alkalilauge.

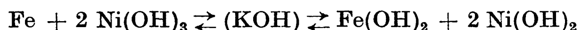
Die Negativmasse wird in der Weise hergestellt, daß man metallisches Eisen, Magneteisenstein, die beide wenig oder gar nicht verändert werden, und Eisenoxydul, fein verteilt, mischt. Letzteres gewinnt man durch 2—3stündiges Erhitzen von trockenem Eisenoxyd in trockenem Wasserstoffgas auf 260°, folgendes Abkühlen und weiteres 15stündiges Belassen des Oxyduls im Gasstrom zur Verhütung seiner Entzündung an der Luft. Man mischt die Eisenmasse mit blätterigem Graphitpulver im Verhältnis von 8 : 2 Graphit und setzt nach **Turnock** etwas Quecksilberoxyd zu.

Die positive Füllmasse besteht aus Nickelhydroxyd und wird gewonnen, wenn man eine kochende Lösung von salpetersaurem Nickeloxydul mit Magnesiumhydroxyd fällt, den Niederschlag 6—8mal mit frischem Wasser wäscht und trocknet. Da das Hydroxyd im alkalischen Elektrolyten quillt und darum das Behältnis sprengen würde, wird es mittels Chlorgases zu Hydroperoxyd oxydiert, das im getrockneten Zustande, im Verhältnis von 6 : 4 mit Blättergraphit gemischt, zum Einfüllen fertig ist.

Der frische Elektrolyt schließlich besteht aus einer 21proz. Ätzkalilösung, während für den Erneuerungselektrolyten 25proz. Kalilauge mit einem Zusatz von 15 g (im frischen Elektrolyten 50 g) Lithiumhydroxyd im Liter verwendet wird. **(L. C. Turnock, Metallurg. Chem. Eng. 1916, 259.)**

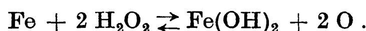
Nach **D. R. P. Anm. A. 24 002 und 24 988, Kl. 21 b,** erhitzt man zur Herstellung des eingedickten Elektrolyten für alkalische Elemente den in Alkali unlöslichen wässerigen Brei von Eisen- oder Nickelhydroxyd mit trockenem, in dem Brei in Lösung gehendem Alkali und mit Magnesiumoxyd. Zweckmäßig erhält das Element nach **D. R. P. 322 106** einen luftdurchlässigen, mit Durchgangsöffnungen versehenen Deckel. Vgl. **D. R. P. 308 996:** Um bei elektrischen Sammlerbatterien die Entstehung eines explosiven Gasgemenges zu verhindern, führt man in den Elektrolyten Luft ein und beseitigt so die Gefahr der Knallgasbildung.

Die Reaktion des bleilosen Akkumulators läßt sich nach **Förster** im Sinne der Gleichung



$$Fe + 2\,Ni(OH)_3 \rightleftarrows (KOH) \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$$

darstellen, der Vorgang an der negativen Platte vollzieht sich wahrscheinlich nach der Formel



$$Fe + 2\,H_2O_2 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,O\,.$$

Ladung und Entladung verlaufen bei den positiven Platten vollkommener als bei den negativen, doch wurde auch bei ihnen schon bei mäßigen Stromdichten geringe Sauerstoffentwicklung beobachtet. Ebenso wechselt die Kapazität nicht bei öfterem Laden und Entladen, die aktive Masse bleibt stets nur eine dünne Schicht auf der Oberfläche. Eine einzelne Zelle wiegt 3 kg, ihr Volumen beträgt pro 100 Wattstunden 2,9 l gegen 1,4 l beim Bleiakkumulator. Die Zelle wird dort ihr Hauptanwendungsgebiet finden, wo starke Beanspruchung notwendig ist. Nähere Angaben machen **K. Elbs** bzw. **Gräfenberg in Z. f. Elektrochem. 1905, 734 u. 736.** Patente: **D. R. P. 147 468, 156 713, 157 290; E. P. 10 505/1901.** Vgl. **F. Krull, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 216.**

Über Konstruktion und Verwendung des Edison-Akkumulators in der Elektroanalyse unterrichtet eine Arbeit von **O. Brunck in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1993.**

Über die Anwendung des Nickel-Cadmiumakkumulators für Grubenlampen siehe **Techn. Rundsch. 1919, 33.**

Zur Herstellung einer wirksamen Masse, die sich zur Pastierung von Nickelelektroden für alkalische Sammler eignet, fällt man Nickelhydroxyd in Gegenwart von 0,2 g-Mol Silbersalz oder weniger auf 1 g-Mol Nickelsalz in einer eigentümlichen, für die Elektrizitätsaufnahme besonders günstigen Form. **(D. R. P. 159 393.)**

Zur Erhöhung der Kapazität von positiven Nickeloxydelektroden für alkalische Sammler bis zu 20% fällt man die Nickelmasse bei Gegenwart von Wismuthydroxyd, das an sich als depolarisierendes Material wertlos ist, im Gemenge mit Nickeloxyden jedoch die genannte Wirkung besitzt. **(D. R. P. 166 369.)**

Zur Steigerung der Wirksamkeit von Elektrodenmassen aus schwerleitenden Metalloxyden bei Stromsammlern mit unveränderlichem Elektrolyten mischt man z. B. 32 Tl. Nickeloxydhydrat mit 4 Tl. chemisch reinem Graphitpulver und setzt dem Gemenge dann 14 Tl. reinen kristallinischen Graphit in Flitterform zu. **(D. R. P. 161 802.)**

Zur Herstellung einer Sammlerelektrodenmasse mit beigemengtem Graphit wird letzterer als Schuppengraphit zugesetzt, der gegenüber dem körnigen Material den Vorteil hat, von dem in alkalischer Lösung erzeugten Sauerstoff nicht angegriffen zu werden. Man bringt die Masse dann in einen Behälter mit perforierten Wänden, deren Durchbohrungen kleiner sind als die Graphitschuppen, so daß diese bei der durch die Sauerstoffaufnahme der Elektrodenmasse bewirkten Expansion nicht herausgepreßt werden können. **(D. R. P. 147 468.)**

Bei Herstellung einer wirksamen Masse für elektrische Sammler mit unveränderlichem Elektrolyten aus Metalloxyden oder -oxydhydraten mit einem Zusatz von Graphit in Form kleiner Körner oder Schuppen überzieht man letzteren elektrolytisch mit einem dünnen Nickelhäutchen, das die Leitfähigkeit des Graphits bedeutend erhöht, und bringt das erhaltene Gemisch von vernickeltem Graphit und schlechtleitenden Metalloxyden zwischen perforierte Metallplatten bzw. -taschen. **(D. R. P. 158 800.)**

Um Eisen, Nickel oder Kobalt, deren Oxyde wenig oder gar nicht leiten und in Ätzalkalien völlig unlöslich sind, durch Vergrößerung ihrer Oberfläche als Massenträger für Elektroden in alkalischen Sammlern geeignet zu machen, rauht man die Oberfläche des Metallkörpers mechanisch auf bzw. verwendet mit Spitzen versehene Kathoden, die mit Ausnahme dieser Spitzen einen gegen den Elektrolyten indifferenten und nichtleitenden Überzug tragen, und bringt den Metallkörper dann als Anode in einen alkalischen Elektrolyten, der ein die anodische Auflösung bewirkendes Salz enthält. **(D. R. P. 163 170.)**

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Masse alkalischer Sammler überzieht man eine Metallplatte elektrolytisch mit einer sehr dünnen Nickelschicht, taucht die Platte dann in Lauge (Aluminium) oder Säure (Zink), so daß sich die Unterlage löst, Nickelschuppen in feinster Verteilung zurückbleiben und eine sehr große Oberfläche entsteht. **(D. R. P. 170 558.)**

Zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten verreibt man Nickel- oder Kobaltoxydulhydrat oder andere schlechtleitende Metallsauerstoffverbindungen ohne Zusatz eines inaktiven Leitmittels in die Maschen äußerst feiner Metallgaze und legt das mit Paste bestrichene Metalltuch, das die Funktion des inaktiven Leitmittels übernimmt und zugleich die leichte, vorzüglich leitende Oberfläche besitzt, in geeignete Formen zusammen bzw. wickelt es fest um den Ableitungskörper und umwindet das Ganze dann mit Nickeldraht, der am Anfang und Ende der Wicklung mit dem Ableitungsstab leitend verbunden wird. Eine solche Elektrode, deren wirksamer Bestandteil durch die enge Wicklung unabschwemmbar befestigt ist, zeigt große Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen. **(D. R. P. 238 232.)** Nach den Zusatzpatenten wird das mit Paste versehene Metalltuch oder Drahtgewebe in besonderer gefalzter oder gepreßter Form in einen Metallrahmen hineingepreßt, bzw. man ersetzt es durch äußerst dünnes Metallblech, das auf chemischem oder mechanischem Wege gerauht oder gelocht wird. **(D. R. P. 241 732, 241 733** und **242 047.)** Vgl. **D. R. P. 274 857** und **294 185.**

Zur Herstellung von Nickelsauerstoffplatten durch Glühen von Nickelcarbonat in einer reduzierenden Gasatmosphäre bringt man den durch erstmaliges Glühen erhaltenen körnigen

Körper angefeuchtet unter mäßigem Druck zwischen gelochtes Nickelblech oder Nickeldrahtgewebe, trocknet und erhitzt nunmehr in einer reduzierenden Gasatmosphäre auf Rotglut. Schließlich elektrolysiert man die Platte als Anode zuerst in Soda- oder Pottasche-, dann in konzentrierter Ätzalkalilösung und erhält durch diese Oxydation eine positive Nickelelektrode für Sammler, die bei hoher Kapazität genügend fest ist, um bei Erschütterungen nicht ausgeschwemmt zu werden, und die durch innere chemische Vorgänge in ihren Wirkungen nicht verändert wird. **(D. R. P. 277 743.)**

Zur Herstellung einer für die positiven Elektroden alkalischer Sammler bestimmten Masse vermischt man höhere Nickelsauerstoffverbindungen mit einem Stoff, der beim Eintauchen des Gemenges in den Elektrolyten ein reduzierendes Gas erzeugt, wodurch eine Herabsetzung der Kapazität des Sammlers verhindert wird. Man verwendet zu dem Zweck Zucker, der die gewünschte Reduktion der Masse bewirkt oder fein verteiltes Zink oder Aluminium, das sich in Alkali oder auch in einer geeigneten neutralen Flüssigkeit während des Stromdurchganges unter Entwicklung vom Wasserstoff löst. Anfänglich wird allerdings die Kapazität des Sammlers etwas herabgesetzt, doch erreicht sie nach einigen Ladungen und Entladungen die normale Höhe, die länger erhalten bleibt als bei Anwendung von Nickelsauerstoffelektroden ohne Zusatz jener Stoffe. **(D. R. P. 284 044.)**

Als Träger für die aktive Masse, Polabführungen und andere der Einwirkung des Elektrolyten ausgesetzte Teile alkalischer Sammler wählt man zweckmäßig Bestandteile, die aus einer leicht walzbaren Nickel-Cadmiumlegierung bestehen. **(D. R. P. 285 605.)**

30. Alkalische Sammler: Negative Elektroden (Eisen, Zink, Chrom, Cadmium usw.); ähnliche Sammler, Thalliumakkumulator. — Nickelregenerierung.

Als negative Polelektroden alkalischer Sammler verwendet man das auf magnetischem Wege aus dem Hammerschlag ausgezogene magnetische Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4), dessen Kapazität jener des ungereinigten Hammerschlags wesentlich überlegen ist. **(D. R. P. 162 199.)**

Zur Herstellung von elektrolytisch wirksamem, fein verteiltem Eisenmaterial für negative Polelektroden alkalischer Sammler reduziert man Eisenoxyd mittels Wasserstoffs im geschlossenen Behälter, läßt im Wasserstoffstrom abkühlen und führt Wasser zu, um eine nicht pyrophore Elektrodenmasse zu erhalten. **(D. R. P. 170 540.)**

Zur Herstellung einer widerstandsfähigen porösen Eisenelektrode für alkalische Sammler preßt und glüht man ein inniges Gemenge von Eisenpulver mit Teer unter evtl. Zusatz von Kohlenstoff. Die bisher verwendeten Pulver aus Eisenpulver und Graphitschuppen waren schlechtere Leiter und mußten zur Befestigung in Taschen eingehängt werden, wobei durch die bei vollständiger Ladung eintretende Gasentwicklung das einzelne Korn sich häufig vom Graphit loslöste. **(D. R. P. Anm. F. 27 691, Kl. 21 b.)**

Zur Bereitung von aus Eisenmonoxyd bestehenden Elektroden für Sammlerbatterien mit alkalischem Elektrolyten erhitzt man frisch gefälltes, vor Luftzutritt bewahrtes Ferrohydroxyd zuerst zwecks Austreibens des freien Wassers auf mäßige Temperatur und dann zur Umwandlung in das Oxyd auf gelinde Rotglut, kühlt den Retorteninhalt ab und brikettiert ihn allein oder besser noch mit der Hälfte seines Gewichtes an Nickel- oder Kobalthydrat oder feinzerteiltem Eisen (graue Eisenabart, durch Wasserstoffreduktion erhalten) oder mit $^1/_4$ seines Gewichtes an Cadmiumoxyd. **(D. R. P. 254 596.)**

Zur Herstellung von aus Eisensauerstoffverbindungen bestehenden Sammlerelektroden mit alkalischem Elektrolyten erhitzt man das in bekannter Weise durch Reduktion von Eisenverbindungen bei hoher Temperatur erhaltene, nicht pyrophorische Eisen in Gegenwart oxydierender Stoffe, bis es wie glimmende Holzkohle verbrennt, und erhält so ein vom gewöhnlichen Oxyduloxyd verschiedenes und dabei höher als Eisenoxydul oxydiertes Eisenoxyd. **(D. R. P. 256 305.)**

Eine Elektrode für alkalische Akkumulatoren, bestehend aus Nickel-, Eisen- oder Stahlgerüstdrähten, die mit der Nickel- oder Eisenoxydfüllmasse unter hohem Druck zusammengepreßt werden, ist in **D. R. P. 335 370** beschrieben.

Oder: Man kocht ein Gemenge feingepulverter Metalle, besonders Eisen und Cadmium, mit Ammoniakwasser im Überschuß, dampft ein und erhält so eine durchaus metallische, poröse Masse, aus der die Elektroden gepreßt und im alkalischen Bade einer reduzierenden Elektrolyse ausgesetzt werden. Vor der Behandlung mit Ammoniak kann man die Metallpulver zweckmäßig in verkupfertem Zustande durch Amalgamation mit Quecksilber überziehen. **(D. R. P. 270 244.)**

Die wirksame Masse einer negativen Polelektrode für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten besteht im entladenen Zustande des Sammlers aus Kobaltoxyd. Gegenüber dem Eisen und Cadmium besitzt das Kobalt den Vorteil, leichter zu sein, außerdem zeichnet es sich durch höhere Oxydationsfähigkeit aus und kann direkt als Oxyd oder Oxydul verwendet werden, während Eisenelektroden erst durch umständliche Reduktion von Eisen-Sauerstoffverbindungen erzeugt werden müssen. **(D. R. P. 163 342.)**

Zur Herstellung einer porösen, harten, in Alkalien unlöslichen Elektrodenmasse verrührt man Kupferoxyd bzw. Kupferpulver ohne weiteren Zusatz mit Kupferchlorid zu einem Teig, den man formt oder auf Träger bringt und bei 100° trocknet, so daß sich eine feste Oxydmetall-

schlammasse bildet. Geladen ist die Platte steinhart, im entladenen Zustande bildet sie einen zähen, filzigen Schlamm. **(D. R. P. 163 125.)**

Bei Herstellung einer negativen Polelektrode für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten, bei der die aktive Masse aus einer Verbindung von Zink- und Chromhydroxyd besteht, setzt man dieser Zink-Chromelektrode Quecksilber zu, das sie unlöslich macht. Diese negativen Elektroden dienen während der Ladung als Kathode, während der Entladung als Anode, d. h. die Masse wird im ersteren Falle reduziert und während der Entladung oxydiert. Das Chromhydroxyd wirkt mit starken Basen zusammen als Säure und gibt dann Chromite, die in Alkalien unlöslich sind. Die Unlöslichkeit wird, wie gesagt, durch den Quecksilberzusatz verstärkt, da es während des Vorganges die Selbstentladung verhindert. **(D. R. P. 247 729.)**

Zur Herstellung eines elektrischen Sammlers mit alkalischem Elektrolyten, dessen negative, oxydierbare Elektrode eine Zink-Chromverbindung als aktive Masse enhält und dessen positive Elektrode, der Depolarisator, aus Silber und Quecksilber besteht, formiert man für die depolarisierende Elektrode ein durch Fällung der salpetersauren Lösung von 1 Tl. Silber und 5—9 Tl. Quecksilber mit überschüssigem Ätzalkali erhaltenes inniges Gemisch von Silber- und Quecksilberoxyd. Bei der Entladung wird die aktive Masse reduziert, so daß sie bei genügend lange wirkender Entladung und wenn die negative Elektrode hinreichende Mengen aktive Masse enthält, aus Quecksilber und Silber besteht. **(D. R. P. 273 143.)**

Zur Herstellung von Cadmiumelektroden für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten fällt man eine Cadmiumsalzlösung mit fein verteiltem Zinkpulver, das man durch Eintragen von Magnesiumpulver in eine Zinklösung herstellt, füllt das mit fein verteiltem Zink gemischte ausgefallene Cadmiummetall in die Träger ein und entfernt das Zink durch Anodenelektrolyse. Die hochporöse Cadmiumelektrode, der man als Leitmittel Spuren von Quecksilber zusetzt, wird in reiner Alkalilauge als Elektrolyt gegen eine positive Nickelelektrode benutzt. **(D. R. P. 250 385.)** Nach dem Zusatzpatent erhält man das nötige Cadmiummetall in noch größerer molekularer Feinheit durch Ausfällung der Cadmiumlösung mit Magnesium- oder Aluminiumpulver statt mit Zinkstaub. **(D. R. P. 252 707.)**

Zur Herstellung eines elektrischen Sammlers wählt man als Elektroden die niedere und die höhere Oxydverbindung ein und desselben Metalles, also z. B. Manganoxyd und -oxyduloxyd neben Mangansuperoxyd, erzeugt Preßstücke und verwendet als Elektrolyten eine schwach alkalische Kaliumnitratlösung. Der schwach alkalische Elektrolyt greift die Platten nicht an, und es bildet sich kein aktiver Sauerstoff, der die Lebensdauer des Akkumulators vermindert, auch reagiert er nicht mit dem Metall, so daß auch Wasserstoffentwicklung vermieden wird. **(D. R. P. 294 860.)**

Über die Herstellung eines leichten Akkumulators unter Verwendung einer Lösung von Kieselfluornickel bzw. einer Zinklösung für die aktiven Massen auf den positiven bzw. negativen Platten mit Benützung von Kalilauge als Elektrolyt siehe das kurze Referat über eine Arbeit von **R. Goldschmidt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 498.**

Über den Thalliumakkumulator siehe **L. Jonas, Z. f. Elektrochem. 9, 523.**

Zur Regenerierung der unwirksam gewordenen, aus Sauerstoffverbindungen des Nickels bestehenden, positiven Elektrodenmassen für alkalische Sammler, unterwirft man sie der Reduktion, zweckmäßig in einer reduzierenden Flüssigkeit, die entweder Zucker enthält oder aus mit Spiritus verdünntem Glycerin besteht. Man arbeitet vorteilhaft in der Weise, daß man die erwärmte, dünnflüssige Lösung als Elektrolyt verwendet, die Zelle sodann entleert, frischen Elektrolyt eingießt und die Zelle wieder lädt. **(D. R. P. 284 567.)**

31. Thermoelemente, Pyrometerschutzröhren.

Peters, F., Thermoelemente und Thermosäulen, ihre Herstellung und Anwendung. Ein Nachschlagewerk. Halle 1908.

Eine kurze Zusammenfassung der neueren Patente über Thermoelemente findet sich in **Elektrochem. Z. 26, 129.**

Über Thermoelemente siehe auch **Elektrochem. Ztg. 1920, 21.**

Die Anordnung einer thermoelektrischen Batterie ist in **D. R. P. 70 290** beschrieben.

Ein Thermoelement besteht aus zwei Drähten verschiedener Art, die an den beiden Enden verlötet sind. Viele solcher Drahtpaare bilden eine Thermosäule. Erhitzt man die Lötstellen, so fließt ein Strom durch die Säule. Besonders empfindliche Drahtkombinationen sind: Wismut-Antimon, Kupfer-(oder Eisen-)Konstantan, doch genügen die erstgenannten Stoffe nicht der wesentlichsten Bedingung der Beständigkeit gegen hohe Temperaturen, für deren Messung vorwiegend Edelmetall-Thermoelemente verwandt werden. Für Temperaturen bis 1100° kann ein Thermoelement aus 90% Nickel und 10% Chrom oder 98% Nickel und 2% Aluminium verwendet werden, für Temperaturen bis 1500° benutzt man ein Platin-Rhodiumelement, für noch höhere Temperaturen kommen nur optische Pyrometer in Betracht. Wichtig ist in jedem Falle möglichst weitgehende Homogenität des Drahtmateriales, da inhomogene Stellen sich wie Verbindungsorte verschiedener Metalle verhalten und außerhalb der Erhitzungssphäre den Stromdurchgang stören.

Außer dem Entdecker des Prinzips (**Seebeck** 1821) sind an der Entwicklung der Thermoelektrizität **Nobili, Le Chatelier, Gülcher, Clamond** u. a. beteiligt.

Die beste Zusammenstellung für Thermoelemente bietet heute die Vereinigung von Chromnickel mit Konstantan. Diese Elemente zeigen bei 1000° etwa 20 Stunden lang verhältnismäßig konstante, innerhalb 10° schwankende Werte, doch wird der Konstantandraht nach dieser Zeit spröde und brüchig, während das Chromnickel sich widerstandsfähiger erweist. Schutzüberzüge mit Asbest und einem Gemisch von Kaolin und Wasserglas bzw. mit letzteren beiden allein verlängern die Lebensdauer des Elementes nicht wesentlich. **(R. W. Woodward** und **T. R. Harrison,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 233.)**

Die Gülchersche Thermosäule, die zum Laden kleiner Akkumulatorenbatterien benützt werden kann, enthält 66 Elemente, deren positive Elektroden aus dünnen, mit Specksteinbrennern versehenen Argentan-Gasleitungsröhrchen bestehen, durch die das mit Luft gemischte Heizgas geleitet wird, und aus negativen Antimonlegierungselektroden, die in einem durch ihre Flammen erwärmten Stahlring angeordnet sind. Dieser ist durch vier angelötete Streifen mit dem unter ihm befindlichen Brenner verbunden, das gebildete Element ist mit den übrigen hintereinandergeschaltet Die Säule liefert, entzündet, eine auch nach 30 Monaten unveränderlich konstant bleibende elektromotorische Kraft von 4 Volt und gibt bei 0,65 Ohm innerem Widerstand bei gleichem äußeren Widerstand einen Strom von etwa 3 Amp. Das Gasdruck darf 50 mm Wassersäule nicht überschreiten, da sonst die Elemente überhitzt und zerstört werden. Nähere Angaben über diese Thermosäule und ihre vielfache Verwendbarkeit auch für Laboratoriumszwecke bringt **A. Schmidt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 219.**

In einem Thermoelement besteht die eine Elektrode aus einem Metall der Chromgruppe (Chrom, Molybdän, Wolfram oder Uran) oder einer Legierung eines dieser Metalle mit Nickel, in der Praxis z. B. aus 10% Chrom und 90% Nickel oder 85% Nickel und 15% Molybdän oder 80% Nickel und 20% Wolfram, die andere Elektrode aus Nickel oder Kobalt evtl. in Legierung mit Kupfer. Die beiden Kombinationen geben, in Stangenform aneinandergeschweißt, das Element. **(D. R. P. 168 412.)**

Zum Vereinigen der beiden Komponenten eines aus Konstantan und einer Antimonlegierung bestehenden Thermoelementes reibt man den auf den Schmelzpunkt der Antimonlegierung erhitzten Konstantanstreifen gleichmäßig bis zur Erzeugung eines dünnen, nur Bruchteile eines Millimeter betragenden Überzuges mit einem Stück Antimon ein, so daß sich unter Vermeidung der Oxydbildung das Konstantan beim Eindrücken in die Antimonlegierung fester mit ihr vereinigt, als wenn man ein drittes Metall als Lötmittel heranziehen würde. **(D. R. P. 160 305.)**

Die positive Polelektrode kann auch aus einer im Verhältnis von 75 : 25 Tl. verschmolzenen Silbermanganlegierung bestehen, die fester und geschmeidiger ist als die sonst benutzte Antimonlegierung, erst bei etwa 1000° schmilzt, den üblichen einfachen positiven Metallen wie Eisen und Antimon gegenüber größere elektromotorische Kraft besitzt und sich mit dem anderen Metall, z. B. Konstantan, mit großer Leichtigkeit hart verlöten läßt. **(D. R. P. 158 099.)**

Die Konstruktion eines Thermoelementes für pyrometrische Zwecke aus Kohle in Verbindung mit Platin oder Nickel oder deren Legierungen mit an der Verbindungsstelle der beiden Elektroden eingeschaltetem Eisenkörper, der zusammen mit einem die eine Elektrode umschließenden Schutzrohr die völlige Trennung der beiden Elektroden bewirkt, ist in **D. R. P. 165 324** beschrieben.

Zur Herstellung eines Thermoelementes für pyrometrische Zwecke verwendet man für die beiden Elektroden verschiedene Kohlenstoffarten, wie Graphit, Ruß oder Retortenkohle, und ersetzt so das Platin-Rhodiumelement von **Le Chatelier,** dessen Platinplatte schon bei 1600° schmilzt. Die bei richtiger Kombination der Kohlen sich ergebenden Thermokräfte sind genügend groß, um galvanometrisch gemessen zu werden. **(D. R. P. 168 297.)**

Zur Herstellung von Thermoelementen unterwirft man unedle Metalle einer vollständigen Kohlung und bettet sie dann, um sie gegen Luftoxydation und Änderung der elektromotorischen Kraft zu schützen, in Kohle ein, wobei man, da diese ein Leiter ist, für den Fall, daß die beiden Schenkel parallel liegen, einen geeigneten Isolierstoff einlegen muß. Auch wenn die Kohlepackung einen Schutzmantel aus Metall erhält, müssen beide Schenkel gegen die Kohle isoliert werden, um sie gegen den Metallmantel zu isolieren. **(D. R. P. Anm. U. 4629, Kl. 21 b.)**

Zur Herstellung eines Thermoelementes verschmilzt man je eine gegen Kupfer positive und negative Siliciumsorte oder vereinigt die beiden Platten zur Erleichterung der Wärmezuleitung mittels eines Stückes Kupfer. Die zweite Siliciumsorte weist etwa ebensoviel Volt auf wie die bereits bekannten Sorten, und man erhält so durch Addition der Spannungen ein Element, das bei 600° 0,5 Volt Spannung ergibt. **(D. R. P. Anm. F. 35 723, Kl. 21 b.)**

Bei der Herstellung von Thermoelementen verfertigt man eine Elektrode aus Borsilicium, da zwecks wirtschaftlicher Wärmeausnutzung die Verwendung von Metallen oder Metallegierungen, die hoch schmelzen und bei hohem Spannungsunterschied unbedingt feuerbeständig sind, nötig ist. Nun besitzt Silicium trotz der guten Spannung, die es als positive Elektrode gegen Konstantan und Nickel, als negative Elektrode gegen Eisen zeigt, zu hohen elektrischen Widerstand, während Borsilicium bei fast gleichem spezifischen Gewicht wesentlich fester ist als reines Silicium, dieselben Spannungsunterschiede ergibt, jedoch dabei einen elektrischen Widerstand besitzt, der etwa 20 mal kleiner ist als jener des reinen Siliciums. **(D. R. P. Anm. A. 23 494, Kl. 21 b.)**

Vgl.: **H. Simon,** Technische Studien. Heft 9: Die thermoelektrischen Eigenschaften des Siliciums. Von **E. Baerwind.** Berlin-Oldenburg 1914.

Ein Unedelmetall-Thermoelement ist in der Weise konstruiert, daß der eine Schenkel aus einer Legierung von Nickel mit 2—6% Chrom, der andere aus Nickel mit 12—15% Chrom besteht.

Man erhält diese Legierungen, die bis 1200° und mehr haltbar sind, und ein Element mit der Thermokraftkurve des Platin-Platinrhodium-Thermoelementes geben, durch Verwendung einer 3,19- bzw. einer 7,41 proz. Chromnickellegierung unter Benutzung der reinsten Ausgangsmaterialien. Durch die genaue Übereinstimmung dieses Unedelmetall- und des Edelmetallthermoelementes wird die Beibehaltung der bisherigen Galvanometer ermöglicht. **(D. R. P. 302 452.)** Nach dem Zusatzpatent erreicht man bestimmte Werte und Gestalten der Thermokraftkurve durch Zusatz variabler Mengen von Kobalt, wobei beide Drähte der Thermoelemente aus Legierungen von Nickel und Chrom mit Kobalt in solchen Verhältnissen bestehen, daß bessere Übereinstimmung mit den Edelmetall-Thermoelementkraftkurven zwischen 500° und 1300° erzielt wird, als ohne Kobaltzusatz. **(D. R. P. 306 359.)**

Das Thermoelement des **D. R. P. 330 726** besteht aus einem Molybdändraht und einem mit ihm verschweißten Tantaldraht, die bis auf die Schweißstelle voneinander isoliert in einer Packung aus basischer, feuerfester Schamotte eingebettet sind. Das Element wird in ein evakuiertes Schutzrohr eingeschmolzen.

Die Konstruktion von Thermoelementen, von denen jedes aus zwei dünnen und schmalen, miteinander verbundenen Metallstreifen besteht, ist in **D.R.P. 325 164** beschrieben.

Siehe auch die Konstruktion eines Thermoelementes aus einem einzigen in beiden Zweigen physikalisch und chemisch identischen Material nach **D. R. P. 349 542** und **329 545.**

Über die Herstellung von Thermosäulen nach dem Schoopschen Metallspritzverfahren siehe **D. R. P. 333 311.**

Die größte thermoelektrische Kraft würde man nach **W. Volkmann** mit einer Legierung aus 55% Kupfer und 45% Nickel erhalten, die jedoch nicht herstellbar war, so daß mit einer Legierung von 70% Nickel und 30% Kupfer gearbeitet werden mußte. Die mit derartigen Thermoelementen erhaltenen Ströme von 25—40 Amp. vermögen kleinen Elektromagneten sehr starken Magnetismus zu verleihen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 78.)**

Die Schutzrohre für Thermoelemente sollen bei allen in Betracht kommenden Temperaturen völlig gasdicht, chemisch unangreifbar, widerstandsfähig gegen hohe Temperaturen und starke Temperaturschwankungen sein, guten mechanischen Schutz ausüben, sich nicht deformieren und aus gut wärmeleitungsfähigem Material mit kleinem Durchmesser herstellbar sein. Ein Universalmaterial gibt es nicht für diesen Zweck, so daß man je nach der Verwendungsart unter den Stoffen Auswahl treffen muß. Man arbeitet z. B. mit gasdichten Quarz-, Alundum- oder Porzellanröhren, die von einer zweiten, nicht gasdichten Röhre umgeben sind, die aus Metall, Ton, Graphit, Carborundum oder überhaupt einem Stoff bestehen, der das Innenrohr nur mechanisch gegen Korrosion, Deformation und große Temperaturschwankungen schützt.

Platinelemente dürfen übrigens mit Quarzröhren nicht in unmittelbarere Berührung gelangen, und es empfiehlt sich daher, doppelt durchbohrte Porzellanschutzröhren in besonderer, von **A. O. Ashman** in **Am. Inst. Min. Eng. 1919, 3174** beschriebener Bauart zu verwenden.

Ein Thermoelement mit Schutzrohr und in einer pulverförmigen Masse angeordneten Elementeteilen ist dadurch gekennzeichnet, daß isolierende, feuerfeste Pulver, wie Sand, Schamotte oder Magnesia, verwendet werden, die sich gegen die Elektroden indifferent verhalten. **(D. R. P. 322 949.)**

Als Schutzrohrmaterial für Thermoelemente wählt man, je nach der Art des Ofenganges, der Temperatur, der Ofenatmosphäre usw., verschiedene Stoffe. So dient z. B. für Brennstofföfen am besten ein Nickelchromschutzrohr, dessen Material als Chromel A, bestehend aus 80% Nickel und 20% Chrom, auch in gas- und ölgefeuerten Öfen bei 600—1100°, mit weniger Chrom und etwa 25% Eisen noch höheren Temperaturen widersteht. Diese Röhren sind bei stark wechselnder, oxydierend-reduzierender Atmosphäre wenig geeignet und dienen am besten als äußeres Schutzrohr für Edelmetallthermoelemente. Für Temperaturen von 1200—1300° eignen sich, trotz ihrer Brüchigkeit, Alundumröhren; für Cyanalkalischmelzen, die äußerst agressiv sind, vernickelte Stahlrohre oder fehlerfreie Nickel-Chromlegierungen; für geschmolzenes Messing und Bronze eine unter dem Namen Chromon bekannte Legierung aus 75% Eisen und 25% Chrom. Hohen Anforderungen für keramische oder Stahlöfen entspricht auch das Carborundum, aus dem man ohne Bindemittel Schutzrohre preßt, deren thermische Leitfähigkeit jene der Schamotte um das achtfache, jene des geschmolzenen Aluminiumoxydes um das 3—4fache übertrifft. Gute Erfahrungen wurden auch aus Sillimanit $Al_2O_3 \cdot SiO_2$-, Zirkonoxyd-, Spinell- und Silfraxröhren gemacht, während sich nach **F. A. Harvey** Alundumröhren weniger eignen, da sie ohne Glasur zu porös und mit Glasur zu niedrigschmelzend sind. **(B. Lincolm, O. Hutchins, F. Riddle, R. Newcomb, Zentralbl. 1920, II, 272.)**

32. Selen und Selenzellen.

Ries, C., Das Selen. Diessen 1918. — Ders., Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik. Berlin 1913.

Eine monographische Darstellung des Vorkommens, der Gewinnung und der Eigenschaften des Selens bzw. seiner Verbindungen, ferner Angaben über seine Verwendung bringt **F. Klein** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1504.**

Über eine einfache Darstellung des Selens aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabriken mittels Königswassers siehe **Liebe, Archiv d. Pharm. 151, 150.**

Die Elektrolytkupferfabriken Nordamerikas produzieren jährlich 135 t Selen und 56 t Tellur, doch hat sich neuerdings ein Forschungsausschuß gebildet, der neue Verwendungsgebiete für die beiden Elemente ausfindig machen soll, da sie gar keinen Markt finden können. **(Chem.-Ztg. Rep. 1922, 222.)**

Zur Abscheidung von reinem Selen aus Bleikammerschlamm erwärmt man diesen mit Schwefelsäure mittlerer Konzentration, oxydiert durch Aufstreuen von Permanganat in Portionen von höchstens 100 g, um Explosionen zu vermeiden, bis der Schlamm grauweiß und die Lauge portweinfarbig gefärbt ist, setzt Kochsalz zu, filtriert und scheidet im Filtrat das Selen durch Reduktionsmittel aus. **(D. R. P. 167 457.)**

Zur Abscheidung des Selens und der Edelmetalle aus Elektrolytschlämmen schmilzt man diese mit Blei und irgendeiner Alkaliverbindung und erhält so eine Blei-Edelmetallegierung und eine Verbindung des Selens mit dem Alkalimetall. **(E. P. 134 536/1919.)**

Über die Verwendung des Selens und Tellurs als Ersatz für Schwefel bei der Herstellung von Eisen und Stahl, Glas, Lithopon, Kautschuk und Farbstoffen siehe **V. Lenher** in **J. Ind. Eng. Chem. 12, 597.** — S. a. die Register.

Über eine besonders lichtempfindliche Abart des Selens und ihre Verwendung zur Konstruktion von Selenzellen für die Photometrie siehe **L. M. Ancel,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 389.**

Das Element Selen erfährt unter dem Einflusse des Lichtes, besonders seiner langwelligen Strahlen, chemisch eine Umwandlung in eine allotrope Modifikation (ähnlich wie Sauerstoffatome sich zum Ozonmolekül vereinigen) und physikalisch eine Erhöhung des Vermögens, Wärme und Elektrizität zu leiten. Beim Aufhören der Belichtung wird, allerdings nicht sofort, das ursprüngliche Leitvermögen wieder hergestellt. Die Selenzellen bestehen im einfachsten Falle aus in einen Stromkreis eingeschalteten Selenplättchen, nach **Shelford-Ridwell** aus kleinen Schiefertafeln, die mit dünnem Kupferdraht umwickelt sind, so daß etwa 1 mm breite Zwischenräume entstehen, die in Drahthöhe mit Selenpulver ausgefüllt werden. Alle technischen Bestrebungen gehen dahin, das erwähnte Erlöschen der wirkenden Kraft des belichteten Selens nach Möglichkeit zu beschleunigen.

Verfahren zur Beseitigung der Ermüdungserscheinungen an Selenzellenanordnungen sind z. B. in **D. R. P. 299 197, 317 459, 317 455** und **317 456** beschrieben.

Zur Herstellung außerordentlich lichtempfindlicher Selenzellen unter Verwendung von mit Silber als Katalysator versetztem und auf etwa 200° erhitztem Selen wird letzteres vor der Erhitzung im amorphen Zustande mit einer Chinolinlösung behandelt, worauf man mit der Erhitzung unter Silberzusatz beginnt und das Gemisch äußerst langsam, z. B. 2—3 Tage, abkühlen läßt. **(D. R. P. 304 261.)**

Bei der Konstruktion von Selenzellen bettet man in eine Selenschicht ein Platingitter ein, das auf der einen Seite von einer platinierten, auf der Rückseite mit Kühlrippen versehenen Silberplatte, auf der anderen Seite von einer Glimmer- oder Glasplatte überdeckt ist, wobei die Stromableitung durch die selenfreien Gitterränder erfolgt und die Silberplatte zwecks noch günstigerer Ableitung der durch den Strom entwickelten Wärme mit Wasserkühlung versehen wird. **(D. R. P. 317 882.)**

Siehe auch die Herstellung von Selenzellen nach **D. R. P. 339 364.**

33. Kohleelektroden, Herstellung, Bindemittel. Graphitelektroden.

Deutschl. Ind. geformter Kohlen (Elektrodenkohlen, jedoch auch Carborunderzeugnisse) 1/2 1914 E.: 4873, A.: 33 907 dz.

Zellner, J., Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke. Berlin 1903.

Über elektrische und Bogenlichtkohlen schreibt **R. Böhm** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 181 u. 211.**

Über Fortschritte auf dem Gebiet der Kunstkohlenerzeugung für galvanische Batterien, Schleifkontakte, Mikrophon, Bogenlampen, elektrische Schweißung siehe die Angaben von **J. Zellner** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 499.**

Je nach dem Verwendungszweck müssen die Elektrodenkohlen verschiedenen Bedingungen genügen. So darf z. B. die Kohle zur Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen keine Kohlenwasserstoffe oder organische Verbindungen enthalten, die von dem Chlor angegriffen würden. Man wählt daher Retortengraphit, der nur anorganische Beimengungen (Aluminiumsilicat und Eisenoxyd) enthält. Dagegen muß die Kohle zur Aluminiumdarstellung silicatfrei und für die Carbidfabrikation frei von Phosphorverbindungen sein. **(F. Winteler, Z. f. Elektrochem. 7, 356.)**

Die Herstellung einer Preßform für Elektroden galvanischer Elemente, bestehend aus Zement, Gips, Porzellan, Glas oder dgl. ist in **D. R. P. 324 586** beschrieben.

Jaquelain stellte die ersten Kohlen für elektrische Beleuchtung durch Behandlung fein verteilter Kohle mit trockenem Chlorgas bei heller Rotglut her. Es verflüchtigen sich so die Bei-

mengungen der Kohle als Chloride, während zugleich der in ihr enthaltene Wasserstoff als Salzsäure entweicht. Die porös gewordenen Stücke werden dadurch wieder dicht, leitungsfähig und schwer verbrennlich gemacht, daß man sie mit den Dämpfen von schwerem Teeröl behandelt, wodurch innerhalb des Materiales Kohlenstoff zur Abscheidung gelangt. Am einfachsten reinigt man übrigens die Retortenkohle durch 3—4tägiges Einlegen in verdünnte Fluorwasserstoffsäure, folgendes Auswaschen und Glühen in Teeröldampf. **(Jahr.-Ber. 1882, 1158.)**

Während des Krieges wurden Elektrodenkohlen vorwiegend aus Pechkoks verschiedener Pecharten erzeugt. Die Art der Gewinnung des Kokses und seine Eigenschaften schildert **A. Fischer** in **J. f. Gasbel. 62, 510.**

Bei der Erzeugung von Kohlenstoffzylindern aus Pech, Teer, Ölen oder Kohlenwasserstoffdämpfen bewirkt man, daß der Kohlenstoff des Rohmaterials an dem durch Wärmeleitung erhitzten Ende eines Kohlenstoffzylinders abgelagert wird. **(D. R. P. 321 306.)**

Beim Brennen von Anodenplatten unter Luftabschluß bewirkt man letzteren durch Einbetten der Stücke in feinen Koksstaub oder billiger noch in Schamottemehl, das auch wesentlich billiger ist als der für denselben Zweck vorgeschlagene feuerfeste Sand und die nötige Temperatur von 1410° besser erträgt als der Koksstaub. **(A. Winterling, Chem.-Ztg. 1917, 755.)**

Die Herstellung einer Kohlenelektrode aus einer Paste von Fruchtzuckersirup mit einem Zusatz von 10% Dextrin oder Gummiarabikum als Bindemittel für die gepulverte Retortenkohle ist in **D. R. P. 58 956** beschrieben.

Zur Herstellung von Elektrodenplatten werden die dazu dienenden Stoffe, z. B. Kohlenstaub, nach **D. R. P. 194 868** feinst gepulvert mit leicht schmelzbaren Bindemitteln (Paraffin, Wachs, Harz oder Schwefel) erwärmt in dünnen Lagen mit Fließpapier bedeckt und nach Auflegen des skelettartigen Trägers und nochmaligem Aufbringen einer gleichmäßigen Schicht derselben Masse mäßig gepreßt, wobei das Fließpapier den Überschuß des das Zusammenbacken bewirkenden Bindemittels aufnimmt.

Bei Herstellung von Bogenlampenelektroden verwendet man eine Kohle, die man durch Verkohlung zerkleinerter Cocosnußschalen gewinnt. Als Bindemittel für das pulverisierte Produkt dient der bei der Verkohlung hinterbleibende dickflüssige Rückstand. **(D. R. P. 278 419.)**

Eine für die Erzeugung von Calciumcarbid dienende Elektrode besteht aus abwechselnden, in der Richtung des Stromes verlaufenden Kalk- und Kohleschichten, wodurch ein gut leitendes Material entsteht, das die Lichtbogenwärme ohne Ausstrahlungsverluste direkt auf die Schmelze überträgt. **(D. R. P. 110 442.)**

Die Herstellung von Elektroden für elektrische Öfen ist in **D. R. P. 324 741** beschrieben.

Die Herstellung einer Bogenlampenelektrode aus einem hochmineralisierten, mit dünnwandigen, leitend verbundenen Kohleringen umgebenen Kohlenstab ist in **D. R. P. Anm. S. 29 524, Kl. 21 f** beschrieben. Das Verfahren hat gegenüber anderen Konstruktionen (z. B. **D. R. P. 193 624**) den Vorteil, daß die Kohlenringe sich frei ausdehnen können und dadurch nicht leicht springen, wodurch ein ruhiges Brennen der Lampe gewährleistet wird.

Die Herstellung von Dochtkohlen ist ferner in **D. R. P. 251 019,** Verfahren und Vorrichtung zum Einkitten einer Metallader in den engen Kanal einer Bogenlampenelektrode mit Kaliumsilicat, Dextrin, Traubenzucker, Fischleim oder anderen Klebmitteln sind in **D. R. P. 324 071** beschrieben.

Zur Herstellung von unverbrennbaren Bogenlampenkohlen bringt man nach **D. R. P. 243 321 (Zusatz zu 227 613)** ein passendes Gemenge von Asbest und Graphit mit Wasser und Borax in Stabform und setzt die Stäbe einer Temperatur aus, wie sie das Material im Lichtbogen auszuhalten hat. Vgl.:

Eine Einrichtung zur Erzeugung stabiler elektrischer Flammenbögen bei hoher Querschnittsbelastung der Elektroden, ist dadurch gekennzeichnet, daß nur die negative Elektrode aus einer mindestens 30% Graphit enthaltenden, möglichst geringen Widerstand besitzenden Kohlenmasse besteht. **(D. R. P. 293 158.)**

Die Bauart der negativen Kohle für Bogenlampen, bestehend aus einem harten Kern, einer weichen, leicht verbrennbaren Hülle und einem äußeren Kupfer- oder Metallüberzug, ist in **D. R. P. 336 454** beschrieben.

Eine Scheinwerferelektrode aus Graphit ist dadurch gekennzeichnet, daß man reinen Flockengraphit in mit der Stromrichtung gleichgerichteter Anordnung der Schuppen mittels Teers als Bindemittel formt. Der Teer wird dann im elektrischen Ofen ebenfalls in Graphit übergeführt. **(D. R. P. 310 603.)**

Die Graphitierung von Kohlenelektroden unter hoher Erhitzung bei gleichzeitiger Zufuhr von Methan oder anderen Kohlenstoff abgebenden Gasen ist in **D. R. P. 319 087** beschrieben.

Zur Herstellung von Elektroden, die nicht ausschließlich aus Metall bestehen, verwendet man als Bindemittel nicht mehr als 3% der gesamten Elektrodenmasse an Bakelit in Form z. B. einer 10proz. alkoholischen Lösung und erspart so das zum Verkoken des Bindemittels nötige Brennen, bzw. braucht nur eine Temperatur, die weit unter der bisher nötigen von etwa 800° liegt. Man formt die Elektroden entweder unter Druck oder nach dem Spritzverfahren und erhält so in einfacher Arbeitsweise auch Bogenlichtelektroden, z. B. aus einer Masse von 60% Graphit, 38% Leuchtzusätzen und 2% Bakelit als Bindemittel. **(D. R. P. 289 645.)**

Bei Herstellung von Elektrodenkohlen bedient man sich als Bindemittel kolloidaler Graphitsäure, die als leimähnliche Masse genügende Bindekraft besitzt, beim Erhitzen der

geformten Körper unter Ausscheidung von Kohlenstoff zersetzt wird und dann bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gebrannt eine relativ gut leitende Kohle ausscheidet, die sich mit der Grundmasse verbindet. (**D. R. P. 282 106.**)

Zur Herstellung von Elektroden für elektrische Öfen stampft man die rohe Masse in einen Eisenblechmantel, der die Oxydation verhindert und die mechanische Festigkeit der Elektrode erhöht. (**D.R.P. 324 741.**) Über diese kontinuierlich selbstbrennenden Elektroden, siehe das Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 176.**

Eine eingehende Beschreibung dieser gewaltigen, über 7 m langen und etwa 6000 kg wiegenden Elektroden für den metallurgischen Söderberg-Ofen findet sich in **Chem.-Ztg. 1921, 88.**

34. Kohle- und Zuleitungsschutzüberzüge, Stromanschlußzwischenstücke.

Ein Verfahren zur Herstellung von Kohleelektroden für elektrolytische Zwecke durch Pflastern oder Einpressen von Retortengraphitbruchstücken in eine aus Teer, Ruß und gemahlenem Graphit gepreßte, plastische Masse und folgendes Brennen der Formlinge ist in **D. R. P. 90 032** beschrieben.

Schutzhüllen für Kohleelektroden elektrischer Öfen: Man walzt, hämmert oder drückt in die Oberflächen der Elektroden vor dem Brennen möglichst dicht aneinander körnige Materialien ein, die, besonders bei höheren Temperaturen, gegen oxydierende Gase unempfindlich sind. (**D. R. P. 261 554.**)

Die metallische Zuleitung von Elektroden wird durch einen in weichem Zustand in eine erweiterte Aussparung der Elektrode eingepreßten Glasmantel vor der Einwirkung des Elektrolyten geschützt. (**D. R. P. 268 061.**) Nach dem Zusatzpatent umkleidet man die Elektrode bei den verdickten Austrittsstellen der Zuleitung, ohne Aussparungen im Elektrodenkörper vornehmen zu müssen, mit bildsamem Glase, so daß beim Erkalten der erhitzten Elektrode die beiden Glaskörper an sie angepreßt werden. (**D. R. P. 279 253.**)

Eine Edelmetallelektrode, deren Drähte, ebenfalls aus Edelmetall, an der Hartgummianschlußstelle zu den Zuleitungsdrähten aus unedlem Metall mit Glas umschmolzen sind, um zu verhindern, daß der Elektrolyt längs der Drähte durch die Isolation hindurchdringt, ist in **D. R. P. 186 453** beschrieben.

Zum Schutz der Elektrodenkohlen für elektrische Öfen überzieht man die Kohlen mit Lehm allein oder im Gemenge mit Kaolin oder mit Calciumcarbid. Der bei Weißglut allerdings abspringende Lehm hinterläßt eine Art Schutzglasur, während das Carbid zwar bei Weißglut haftet, jedoch in diesem Zustande gegen Gase sehr empfindlich ist. Das Auftragen des Carbids geschieht dadurch, daß man es pulverig auf die Kohle aufstreut und nun im Lichtbogen einschmilzt oder dadurch, daß man es aus einem Gemenge von Kalk- und Kohlepulver auf der Kohle im Lichtbogen erzeugt. Um diese Schicht bei gewöhnlicher Temperatur vor Feuchtigkeit zu schützen, überzieht man sie nachträglich mit einem Lack oder Firnis. (**D. R. P. 102 964.**)

Eine Schutzschicht für im Ofen zu brennende Elektroden besteht aus 35% trockenem Wasserglas, 30% Tonsubstanz und 35% Quarz. Die Überzugsmasse, die nach dem Eintrocknen auf den Elektroden im Ofen eingebrannt wird, bleibt bis zu 1000°, bei welcher Temperatur noch Teerdämpfe entweichen, porös und schmilzt dann erst zwischen 1100 und 1200° zu einer schützenden Glasur zusammen. (**D. R. P. 329 539.**)

Es genügt, an Stelle der aus Ferrosilicium hergestellten Anoden [39] mit Ferrosilicium überzogene Kohle oder Eisenstäbe zu verwenden. Man erzeugt diesen Überzug durch Elektrolyse einer Kieselsäureschmelze mit Kohleanoden und Eisenkathoden, wobei letztere sich mit Silicium überziehen. (**D. R. P. 77 881.**)

Zur Erzeugung festhaftender Bleisuperoxydüberzüge auf Elektrodenkohlen (besonders zur Verwendung als Anoden in Chloridlösungen) elektrolysiert man die Kohlen in Bleisalzlösungen, nachdem man sie vorher mit Paraffin, Fetten oder Ceresin imprägniert und so ihre Poren verstopft hat. Es wird ein Superoxydüberzug geschaffen, der so fest haftet, daß beim Zerschlagen der Elektrode die Bruchstelle der Kohle mit der des Superoxydes häufig genau zusammenfällt. (**D. R. P. 195 117.**)

Zum Graphitieren von Kohleelektroden erhitzt man die Kohlenstäbe in einer evtl. mit indifferenten Gasen verdünnten Methanatmosphäre und erhält so einen äußerst dichten Graphitüberzug. (**D.R.P. 319 087.**)

Zur Herstellung metallischer Überzüge auf Kohlekörpern bettet man die Gegenstände nach **D. R. P. 247 849** in ein trockenes Pulver der Sauerstoffverbindung des betreffenden Metalles ein (z. B. Kupferoxydul oder -hammerschlag oder -asche) und erhitzt auf etwa 300—400°.

Zur Erzeugung eines haltbaren Überzuges auf Kohleelektroden, der auch bei der Temperatur des elektrischen Ofens nicht abfällt, bestreicht man sie in heißem Zustande mit einem Gemenge von Metalloxyden und Wasserglas. (**D. R. P. 316 450.**)

Zur Herstellung von Metallmänteln auf Bogenlampenkohlen überzieht man sie zuerst auf trockenem Wege mit einer dünnen Metallschicht, die man nachträglich galvanisch verstärkt. Da die Elektrolytlösung nicht in die Poren der Kohle eindringen kann, wird eine Färbung und Beunruhigung des Lichtes vermieden. (**D. R. P. 289 589.**)

Zur Verhütung des Abbrechens negativer Scheinwerferkohlen bei Erschütterungen überzieht man die Elektroden abgestuft mit einem gegen das Brennende zu abnehmenden dünnen Metallüberzug, der, z. B. aus Kupfer bestehend, etwas über die Kontaktklemmen hinausreicht. (**D. R. P. 317 639.**) Vgl. **D. R. P. 298 511** u. **300 786.**

Die Kathodenkohlen für Bogenlampen großer Stromstärke werden zweckmäßig mit zahlreichen Vertiefungen versehen, in denen sich eine primär aufgebrachte, 0,005 mm dicke Silberschicht lückenlos verankert, so daß die nachträglich aufgebrachte Kupferschicht als eigentlicher Metallüberzug besonders fest haftet. **(D. R. P. 325 803.)**

Bogenlampenkathoden für hohe Stromstärken werden nach **D. R. P. 325 244** statt wie bis dahin mit Kupfer mit Aluminium umhüllt, das nicht abtropft, wenn es schmilzt, da die auf der Aluminiumoberfläche entstehende Oxydhaut den festen Zusammenhalt des Metallmantels bewirkt.

Vgl. auch die Bogenlichtelektrode mit einem um den Docht gelegten Metallröhrchen nach **D. R. P. 292 316,** ferner die Elektrode für Dauerbrandbogenlampen mit einem schlechtleitenden, aus Leuchtstoffen bestehenden Docht und einem dünnen, gutleitenden Mantel, die beide durch leitende Stege miteinander in Verbindung stehen nach **D. R. P. 242 325.**

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Kohle- und Graphitelektroden für wässerige Elektrolyse tränkt man die Kohle (z. B. die Anode gegen Chlorangriffe) mit einer Lösung von Platinchlorid und erhitzt sie bis zur Zersetzung des Salzes, wodurch die Kohle mit metallischem Platin völlig durchsetzt wird. Man kann so auch die Angriffe des durch sekundäre Prozesse an der Anode entstehenden Sauerstoffes abwehren, da die metallisch leitend verbundenen Kohlenteilchen nicht als Mittelleiter auftreten können. **(D. R. P. 187 029.)**

Die schwarz platinierten, in der Technik der Alkalichloridelektrolyse verwendeten Anoden neigen zum Abblättern, während die grauen Platinniederschläge, die man durch Ausglühen der schwarz platinierten Elektroden bei möglichst niedriger Temperatur in einem elektrischen Plattenofen erhält, wesentlich beständiger sind. Die Haltbarkeit der grauen Platinierung zeigt sich darin, daß auch bei 70stündiger Dauer der Elektrolyse keine Gewichtsverminderung der Platten eintritt. **(W. Geibel, Z. f. Elektrochem. 1906, 817.)**

Die Herstellung von mit Edelmetallen und darüber befindlich mit Unedelmetallen überzogenen Bogenlampenkohlen ist in **D. R. P. 325 803** beschrieben.

Zur Herstellung eines Stromanschlusses für Elektroden schaltet man zwischen diese und die Metallzuleitung ein nicht poröses, aus Kohle-, Graphit- und Metallpulver hergestelltes Zwischenstück ein, das Lösungen nicht aufsaugt und den Ansatz schlecht leitender, durch anodischen Angriff entstehender Krusten nicht zuläßt. Die Stromverluste an den Kontaktstellen lassen sich so auf 0,03—0,05 Volt herabdrücken. **(D. R. P. 229 095.)**

Zur Herstellung von Kohleelektroden, bei denen zwischen der metallischen Zuleitung und dem äußeren Kohlenblock eine aus Kohle bzw. Graphit sowie Harz bestehende Schutzschicht angeordnet ist, setzt man dem Kohle- bzw. Graphitharzgemisch Tetrachlorkohlenstoff zu und trocknet die Masse nach fertiger Formung in der Wärme. Man vermeidet so die sonst bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel für die Schutzschichtmassen auftretende Salzsäurebildung und bewirkt zugleich, daß sich die Schutzmasse besser formen läßt als jene, die aus Kohle und Paraffin oder Wachs bereitet wird. **(D. R. P. 207 007.)**

Um den Stromweg zwischen der aus Kupfer oder Nickel bestehenden Stromzuführung und der Austrittsstelle des Stromes in den Elektrolyten bei den schlecht leitenden Magnetitelektroden nach Möglichkeit zu verkürzen, umgibt man die in das Innere der Elektrode einzuführende metalllsche Stromzuführung, wenn die Verkupferung der inneren Elektrodenflächen nicht angängig ist, mit Eisen, und führt dieses in bekannter Weise in Magnetit über. **(D. R. P. 254 560.)**

35. Bogenlichtelektroden (Kohlen), Leuchtzusätze und Bindemittel.

Deutschl. Bogen-(Hg-dampf, Quarz- usw.)Lampen 1/2 1914, E.: 1850; A.: 13 632 Stück.

Eine zusammenfassende Arbeit über Bogenlichtelektroden, die Beschaffenheit der Rohmaterialien, die Fabrikation, die Herstellung und Verbesserung der mit einem Leuchtsalzgemisch versehenen Dochtkohlen (der sog. Effektkohlen), weiter über die zahlreichen Versuche, durch Anwendung verschiedenartig zusammengesetzter Elektrodenpaare aus allen möglichen Materialien eine besondere Lichtwirkung hervorzubringen, bringt **C. R. Böhm** in **Chem.-Ztg. 40, 637, 655, 667** und **690.**

Zur Herstellung der Bogenlampenkohlen mit Leuchtzusätzen formt und preßt man ganz allgemein Kohlepulver, Bindemittel und die die Leuchtkraft des Flammbogens erhöhenden oder den Bogen färbenden oder die Verschlackung der Kohle verhindernden Zusätze in Formen. Die Bindemittel können anorganischer Natur (Wasserglas) sein oder aus organischen Stoffen bestehen, die während der Formung oder während des Betriebes unter Kohleabscheidung verbrennen.

Nach **D. R. P. 153 085** werden die Leuchtzusätze dem bis zur Dünnflüssigkeit erhitzten Bindemittel vor seiner Mischung mit Kohlepulver oder Ruß zugesetzt, wobei, falls zwischen Bindemittel und Leuchtzusatz eine chemische Verbindung möglich ist, bis zur Bildung dieser Verbindung erhitzt wird, zu dem Zwecke, um die erhaltenen Verbindungen (Seifen) allein oder unter Zusatz unveränderten Bindemittels dem Kohlenmaterial zusetzen zu können. Man erzielt so ohne störende Schlackenbildung sehr gleichmäßiges und ruhiges Brennen des Bogens.

Statt Wasserglas als Dochtpastenbindemittel für Bogenlampenelektroden, mit Fluoriden als Leuchtzusatz, zu verwenden, verarbeitet man nach vorliegendem Verfahren nur Alkalihydrate als Bindemittel, die die Leuchtkraft der Kohle nicht ungünstig beeinflussen und nicht, wie das Wasserglas, zersetzend auf die Fluoride einwirken. **(D. R. P. 281 442.)**

Die negative Elektrode für Effektbogenlampen enthält vorwiegend oder ausschließlich Carbonate oder Borate der Alkalien, die den Zweck haben, die von der positiven Elektrode kommenden Leuchtstoffe wieder zur Verdampfung zu bringen, bevor sie sich zu Schmelzperlen vereinigen können. Die Leuchtzusätze der positiven Elektrode haben den Zweck, die Schlackenbildung an der negativen Elektrode zu verhindern. **(D. R. P. 292 068.)** Noch wirksamer als die Alkalisalze der Borsäure verhütet die Borsäure selbst das Verschlacken der Kohlen. Besonders in offen brennenden Lichtbogen bewirkt sie ein wesentlich ruhigeres Brennen des Bogens, wenn die Zusatzmenge eine gewisse, von dem Salzgehalt der positiven Elektrode abhängige Grenze überschreitet. Bei positiven Kohlen mit einem Gehalt von etwa 30—40% an Leuchtzusätzen soll die negative Elektrode 3—5% gewöhnliche Borsäure oder eine entsprechend geringere Menge ihres Anhydrides enthalten. **(D. R. P. 303 714.)**

Eine Leuchtzusätze enthaltende Bogenlichtelektrode enthält Kanäle oder Öffnungen, die unter Einwirkung der Kapillarität die durch den Lichtbogen sich bildenden geschmolzenen Teile festhalten bzw. aufsaugen, wodurch die Leuchtzusätze völlig ausgenützt werden und eine störende Schlacken- oder Perlenbildung auf den Kratern vermieden wird. **(D. R. P. 304 461.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens ordnet man die Kanäle in der einen Elektrode so an, daß der Kanalkreisdurchmesser gleich groß oder größer ist als der Durchmesser einer darunter befindlichen zweiten Elektrode, wodurch erreicht wird, daß etwaige Entleerungen geschmolzener Salze nicht auf die Kraterobefläche der Unterelektrode erfolgen können. **(D. R. P. 306 658.)**

Zur Beseitigung der Schlackenbildung bei Bogenlampen mit mineralisierten Kohlen glüht man die Brennenden besonders jener Kohlen, die einen hohen Gehalt an Leuchtzusätzen haben, vor ihrer Inbetriebnahme, so daß die die Schlackenbildung hervorrufenden, leicht schmelzbaren Stoffe schon vorher abgeschieden werden und ein schädlicher Einfluß auf den Lichtbogen nicht mehr eintritt. **(D. R. P. 281 937.)**

Eine Bogenlampenelektrode mit einem Chemikaliengemisch an der Außenseite, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenfläche zum Zwecke des Hochziehens der flüssigen Chemikalien zum Lichtbogen und des besseren Haftens des Überzuges aufgerauht ist, wobei im Gegensatz zu porösen Kohlen, die ebenfalls saugend wirken, in vorliegendem Falle ein sehr ruhiges Brennen der Kohle erzielt wird. **(D. R. P. 269 504.)**

Zur Erzeugung einer Bogenlichtkohle mit Metallsalzgehalt setzt man dem Gemisch in etwa den Molekulargewichten entsprechenden Verhältnissen Magnesiumfluorid zu, das im Lichtbogen dissoziiert, so daß Magnesium frei wird, das aus den beigemengten Metallsalzen die Metalle abspaltet, die dem Lichtbogen große Leitfähigkeit, Länge und Lichtemission und gleichzeitig ruhiges Brennen verleihen. **(D. R. P. 157 833.)**

Zur Erhöhung der Leuchtkraft des elektrischen Bogenlichtes bei Kohlen-, Metall- oder Metalloxydelektroden mengt man ihnen oder ihren Dochten solche Mineralien (Cleveit, Eupenit, Ytterspat, Monazit) zu, die die in ihnen enthaltenen Edelgase, z. B. Helium, im Lichtbogen abgeben. Die Gase leiten den elektrischen Strom gut und besitzen die Eigenschaft, unter der Einwirkung hochgespannter Ströme sehr intensiv zu leuchten. **(D. R. P. Anm. S. 30 443, Kl. 21 f.)**

Ein ruhigbrennender Flammbogen von sehr guter Farbe des Lichtes entsteht auch, wenn man den Elektroden als Leuchszusatz Oxyde des Cers, Lanthans, Didyms, Zirkons zusammen mit jenen der Erdalkalimetalle zusetzt oder z. B. Calciumceriat oder Calciumcersuperoxyd als Leuchtzusatz verwendet. Ein weiterer Zusatz von Flußspat wirkt günstig auf die Schlackenbildung ein. **(D. R. P. Anm. S. 29 002, Kl. 21 f.)**

Zur Verwendung für die Bogenlichtindustrie eignen sich auch schwerlösliche Verbindungen der Edelerdmetalle mit anderen fällend wirkenden löslichen Verbindungen, die man dadurch erhält, daß man die festen, kristallwasserhaltigen oder gelösten Salze evtl. unter Druck auf Temperaturen erhitzt, die über dem Siedepunkt des Lösungsmittels bei Atmosphärendruck liegen. Die so z. B. aus den Chloriden erhaltenen, leicht abwaschbaren Fluoride sind dann direkt verwendbar. **(D. R. P. 310 305.)**

Man setzt Kohlenelektroden für Bogenlampen als Leuchtzusatz eine komplexe Fluorverbindung solcher Elemente zu, die in dieser Verbindung drei- oder vierwertig sind, insbesondere die Verbindungen der Alkalien mit Bor-, Zirkon-, Tantal-, Titan- oder Kieselfluorwasserstoff, allein oder im Gemenge mit Flußspat, Soda oder Calciumwolframat. Letzteres wird im abgeschlossenen Lichtbogen unter dem Einfluß der Kohle und bei Luftabschluß zu Wolframmetall reduziert, wodurch die Wiederanzündung der Elektroden nach dem Erlöschen erleichtert wird. Der Sodazusatz schützt die Lampenglocken vor der Anätzung durch fluorhaltige Gase und erhöht die Lichtausbeute der Elektroden, während die Fluorverbindungen ein sehr ruhiges Brennen des Bogens bewirken. **(D. R. P. Anm. S. 35 991, Kl. 21 f.)**

Zur Erzeugung einer Bogenlichtelektrode setzt man der bekannten, aus Wolframaten und Fluoriden bestehenden Effektmasse zur Erzielung hoher Lichtausbeute, reiner Lichtfarbe und ruhigen Abbrandes der Kohle relativ geringe Mengen von Chromaten zu. Dieser Zusatz von Kaliumchromat verhindert überdies die durch die Wolframate erzeugte und die Unruhe des

Lichtes bewirkende Bronzebildung und führt zu einer Elektrode, die bei sehr niedrigem spezifischem Wattverbrauch, bei einer Stromstärke von nur 6 Amp., eine längere Lebensdauer hat als die bekannten Effektkohlen. **(D. R. P. 271 993.)**

Die unter dem Namen Crustakohle auf den Markt gebrachte, in besonderer Lampe 40 bis 50 Stunden ohne Kohlenwechsel brennende Lampe, hat eine positive Elektrode, die aus einem Rohr von Homogenkohle besteht, das mit einem Salzmantel umgeben ist, in dem Fluorcalcium, wolframsaures Natron und chromsaures Kali enthalten sind. Diese Leuchtzusätze bewirken geringen und ruhigen Abbrand, weil die geschmolzenen Salze den Luftsauerstoff von der Kohle abhalten und andauernd das Ende der Kohle benetzen, ohne daß eine Schlackenbildung stattfindet. **(H. Stafford-Hatfield, Z. f. Elektrochem. 20, 550.)**

Als Leuchtzusatz für Bogenlichtelektroden verwendet man Verbindungen von Zirkon- oder Titanoxyd mit so geringen Mengen Alkali oder Erdalkali oder schwer schmelzbarer Säuren, die man in kolloidaler Form anwendet, daß der Gehalt an Alkali bzw. Säure unterhalb der Zusammensetzung des normalen Salzes liegt. Nach einem zweiten Anspruch setzt man diesem alkaliarmen Leuchtzusatz noch geringe Mengen Flußsäure zu. Der Vorteil der Verwendung jener Salze liegt in ihrer Neigung zur Kolloidbildung, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Leuchtsubstanz in der Dochtpaste bewirkt wird. **(D. R. P. 278 731.)**

Durch Ersatz des Titanoxydes oder der seltenen Erdfluoride durch Uransalze in Verbindung mit Fluorcalcium als Leuchtzusatz für Bogenlampen erzielt man ein intensiv weißes Licht mit einer gegenüber den anderen Zusätzen um 50% erhöhten photographischen Wirksamkeit. **(A. P. 1 235 996.)**

36. Titancarbid-Bogenlampenelektroden und Leuchtzusätze. Elektroden für kurzwelliges Licht. Kohlenrestverwertung.

Über Titancarbidelektroden und die leicht abnützbaren Titansuboxydelektroden für Flammbogenlampen siehe **W. S. Weedon**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1008.**

Zur Herstellung von Bogenlampenelektroden z. B. aus Magnetit oder Titancarbid oder anderen Metallverbindungen füllt man ein Rohr aus ziehbarem Material mit der Metallverbindung und unterwirft es dann einem Ziehprozeß. Man erhält so dadurch, daß die Menge des Metallverbindungsmateriales vergrößert und die Dichte der Masse gleichmäßiger gestaltet werden kann, Elektroden von sehr geringem Umfang und dünner Wandung, so daß sie biegsam hergestellt und, von einer Trommel allmählich abgewickelt, dem Lichtbogen zugeführt werden können. **(D. R. P. 244 224.)**

Zur Erhöhung der Lebensdauer von Titancarbid-Bogenlampenelektroden setzt man ihnen etwa bis zu 4,5% Chromcarbid zu, das in dieser Menge die Helligkeit des Lichtbogens günstig beeinflußt, während größere Mengen sie herabsetzen würden. **(D. R. P. 231 231.)**

Um zu vermeiden, daß die Bestandteile einer Titancarbidelektrode während des Brandes verspritzen, an der Glaswandung der Bogenlampe hängenbleiben und sie trüben, setzt man der Masse bei der Bereitung geringe Mengen Schwefel, Selen oder Tellur zu, die sich mit dem Titancarbid an dem glühenden Elektrodenende verbinden. Evtl. doch verspritzte Teilchen werden dann vom Glase nicht festgehalten, sondern springen ab und rollen abwärts auf den Boden der Glocke. **(D. R. P. 234 466.)**

Zur Herstellung einer Titanelektrode für Bogenlampen setzt man dem Kohlematerial Fluor in Form einer Titanfluorverbindung, z. B. des Cers, zu, verarbeitet also an Stelle von Calcium- oder Cerfluorid, Calcium- oder Ceriumtitanfluorid und erhöht so den Fluorgehalt der Titancarbidelektrode, ohne den Titangehalt zu verringern. Man verfährt in der Weise, daß man der Kohle, entsprechend dem gewünschten Titangehalt, das Certitanfluorid, das überdies auch ein besonders weißes Licht erzeugt, direkt zusetzt. **(D. R. P. 251 837.)**

Nach **D. R. P. 216 800** verwendet man als Leuchtzusätze zu Titancarbidelektroden die Molybdate und Wolframate der seltenen Erden. Oder man verarbeitet als Elektrode für Flammbogenlampen ein Gemenge von 35% Titancarbid, 30% Calciumfluorid, 15% Kryolith und 20% Kohle, und erhält so einen sehr gleichmäßig brennenden Lichtbogen, da ihm zusammen mit dem Carbid freier Kohlenstoff zugeht, der die Leitfähigkeit des Bogens vergrößert, während zu gleicher Zeit die schmelzenden Fluoride bewirken, daß das Mengenverhältnis von Carbid und Kohle konstant bleibt. Das Calciumfluorid vergrößert überdies im Verein mit der Kohle den Durchmesser des Bogens, und der Kryolith führt ihm gelbe Strahlen zu. **(D. R. P. 233 125.)** Die den Bogenlichtelektroden zugesetzten Wolframate erzeugen zitronengelbes Licht, wenn sie neben Flußspat Verwendung finden, während Wolframate der Edelerden, zusammen mit Fluoriden der Erdalkalien, sonnenlichtähnliches gelbliches Licht, und die Fluoride der Edelerden allein bläuliches Licht ergeben. Ebenso ist bekannt, daß Titancarbid einen unruhigen Lichtbogen erzeugt, ähnlich wie Edelerdfluoride mit Flußspat für Elektroden, die unter Luftabschluß brennen sollen, Verschlackung der Brennenden der Kohlen bewirken, wodurch ein Wiederanzünden nach dem Erlöschen des Bogens erschwert wird. Man verfährt daher nach vorliegendem Verfahren in der Weise, daß man, um weißes Licht, ruhiges Brennen und hohe Lichtausbeute zu erzielen, Wolframate oder Molybdate der Erdalkalien zusammen mit Fluoriden der Edelerden der Kohlenmasse einverleibt, bzw. nach dem zweiten Verfahren in der Weise, daß man in Abänderung des **D. R. P. 233 125** das Calciumfluorid durch Cerfluorid ersetzt und z. B. eine

Masse verarbeitet, die neben 30—35% Kohle 20—30% Titancarbid, 20% Cerfluorid, 15% wolframsaures Cer und 5% Kryolith enthält. **(D. R. P. 254 466 u. 254 369.)** Nach einer weiteren Abänderuug verarbeitet man zur Erzeugung einer Elektrode für Flammenbogenlampen ein Gemenge von 28 % Titancarbid, 24 % Calciumfluorid, 10 % Kryolith und 38 % eines Kohlengemisches, das aus 80 Tl. Kokspulver und 20 Tl. Ruß besteht. Die neben dem Kohlengemisch noch vorhandenen Zusätze können, ohne die Lichtwirkung des Flammbogens zu beeinträchtigen, in weiten Grenzen verändert werden, wobei die obere Grenze dadurch gegeben ist, daß die Schlackenbildung nicht übermäßig stark werden darf. Lampen, die mit diesen Elektroden ausgerüstet sind, brennen mit 4—6 Amp. und 75—80 Volt und eignen sich daher als Einzelbrenner an 110 Voltleitungen. **(D. R. P. 272 518.)**

Zur Erzeugung ruhig brennender Lichtbogen setzt man Elektroden, die wegen ihres Titangehaltes unruhiges Licht erzeugen, so geringe Mengen Lithiumfluorid zu, daß sie das Licht nicht merklich färben. Das Material, dem man nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens auch noch Kupferverbindungen zusetzen kann, besteht dann z. B. aus 96% Titancarbid, 3% schwarzem Kupferoxyd und 1% Lithiumfluorid, oder man erzeugt eine Elektrode aus 55% Kohle, 40% Certitanfluorid und 5% Lithiumfluorid. **(D. R. P. 274 487.)**

Zur Herstellung von Bogenlampenelektroden verarbeitet man 37% Certitanfluorid, je 3% Natriumsilicat und -wolframat, die ein ruhiges Brennen bewirken, und der Flamme eine gelbe Färbung verleihen, und schließlich 7% Bariumfluorid, das die Farbe korrigiert, mit 50% Kohle. **(D. R. P. 281 512.)**

Eine Bogenlampenelektrode erhält man durch Sinterung, z. B. von Titancarbid mit Bariumsuperoxyd, Chromtrioxyd, Bariumnitrat oder anderen Stoffen, die bei der Erhitzung Sauerstoff abgeben, der von dem nicht sauerstoffabgebenden Teil, also hier von dem Titancarbid, aufgenommen wird. **(D. R. P. 308 971.)**

Bogenlichtelektroden zur Erzeugung kurzwelliger Strahlen enthalten neben Eisen oder Eisenverbindungen Aluminium, Zink oder Magnesium bzw. neben Titaneisen noch Kryolith, Zinkborat und Kaliummagnesiumfluorid, also Stoffe, die annähernd dort Strahlungsmaxima haben, wo die Minima der Eisenstrahlung liegen. Der Lichtbogen wird zweckmäßig in einer sauerstoffarmen Atmosphäre erzeugt. **(D. R. P. 315 217.)**

Zur Verwertung der Überreste von Bogenlampenkohlen erhitzt man sie in Tiegeln auf 2000 bis 2500°, trägt sie heiß in Öl ein, beläßt sie darin 12—36 Stunden, trocknet das zermürbte Material in warmen Räumen und mahlt es zu Pulver, das dann durch geeignete Zusätze auf Farben, Kitte, Tuschen oder Stempelfarben verarbeitet werden kann. **(D. R. P. 148 793.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens erhitzt man die Abfälle der Bogenlampenkohlen bei Herstellung von groben Handelsfarben, Kitten oder Härtepulvern auf 1200—1400°, enthärtet das Material durch sehr langsames Abkühlen und mischt es als rußartiges Farbpulver in bekannter Weise mit Bindemitteln. **(D. R. P. 158 151.)**

37. Eisenoxyde als Elektroden-(Gefäß-)material.

Wicht, H., Über Eisenoxyduloxydelektroden. Berlin 1914.

Die Herstellungsverfahren des Eisenoxyduloxydes als Malerfarbe wurden in **[724]** aufgenommen.

Ursprünglich wählte man als Anodenmaterial bei der Elektrolyse von Chloralkalien zur Gewinnung von Alkali und Chlor Platin oder Kohle, von denen das erstere zu kostspielig, die Kohle jedoch zu unbeständig ist, da sie sogar in Gestalt von Graphit bald verbrennt. Auf eine ältere Angabe von Blackmann zurückgreifend, der als erster natürlichen Magnetit als chlorbeständiges Anodenmaterial verwendete, bemühte man sich, dieses Eisenoxyduloxyd, das diejenige Gleichgewichtsform zwischen Eisen und Sauerstoff darstellt, die bei höheren Temperaturen beständig ist, künstlich herzustellen. Man geht zu diesem Zweck entweder vom Eisenoxyd aus und schmilzt dieses, was unter Sauerstoffabgabe geschieht oder man verbrennt metallisches Eisen mit Sauerstoff, wobei die zum Schmelzen des entstehenden Oxyduloxydes nötige Wärmemenge durch die Reaktion geliefert wird. **E. Müller** und **Wicht** verfahren in der Weise, daß sie in einem Magnesiatiegel unter einem horizontalen Lichtbogen oder auch in einem carbidofenartigen Vertikalofen Hämatit schmelzen und das geschmolzene Oxyduloxyd in Formen abstechen, oder sie erhitzen ein Eisenrohr an einem Ende zum Glühen und tauchen dieses Ende, während von der anderen Seite Sauerstoff durchgeleitet wird, in Eisenpulver, wobei ebenfalls leichtflüssiges Eisenoxyduloxyd entsteht. Sie versuchten ferner in einem Graphittiegel durch Entzünden eines Gemisches von Eisenpulver mit Kaliumperchlorat den künstlichen Magnetit zu erhalten, was auch unter Verdampfung des Kaliumchlorides mit glänzender Lichterscheinung geschah. Alle diese Produkte entsprechen nie der Formel Fe_3O_4, sondern enthalten in sehr wechselnden Mengen sämtlich mehr Oxydul und dürften aus diesem Grunde die auffallende Sprödigkeit zeigen **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 216).**

Für die Kupfergewinnung wurden als Ersatz für die Kohlen- oder Platinanoden auch solche aus Mehrfach - Schwefeleisen empfohlen. Man stellt sie dadurch her, daß man Schwefel-

kiesblöcke entsprechend zuschneidet oder Schwefelkiespulver mit einem Bindemittel zu Platten formt oder Schwefelkies unter evtl. Zusatz von Schwefel bzw. Eisen schmilzt und die Masse in Formen gießt. Da nur die Oberfläche der Anode wirksam ist, kann man auch Eisenplatten auf nassem oder feurig flüssigem Wege mit Mehrfach-Schwefeleisen überziehen. **(D. R. P. 65 478.)**

Zur Herstellung von Anoden für elektrolytische Zwecke gießt man ein im Eisenhüttenbetriebe abfallendes magnetisches Eisenoxyd, das 72,18% Eisen und 24,02% Sauerstoff neben als Flußmittel wirksamen anderen Bestandteilen (Tonerde, Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Schwefel, Phosphorsäure) enthält, in Formen. Diese Eisenoxydelektroden verlieren bei der Kochsalzelektrolyse mit fortlaufender Elektrolysierdauer von 0,037% in den ersten 6 Stunden stetig abnehmende Mengen Material, die gar nicht in Betracht kommen. **(D. R. P. 92 612.)**

Zur Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke gießt man im elektrischen Ofen geschmolzenes, technisch reines, nichtmagnetisches Eisenoxyd in Formen. Diese Elektroden sind wesentlich billiger wie Platin- oder Kohlenelektroden, sind von fast unbegrenzter Lebensdauer, liefern z. B. kohlensäurefreies Chlor und besitzen Platinelektroden gegenüber den Vorteil bedeutend niedrigerer Spannung zu bedürfen. **(D. R. P. 157 122.)**

Zur Herstellung von Eisenoxydelektroden setzt man der feuerflüssigen Oxydschmelze zur Oxydation des in ihr enthaltenen Oxyduls Eisen-, Chrom- oder Manganoxyd hinzu und gießt die Schmelze in unten geschlossene Röhren, in denen sie, im Gegensatz zu den Metallen, von außen, also an der Formwand beginnend, erstarrt. Gießt man nun, wenn eine dünne, starre Schicht gebildet ist, den flüssigen Teil wieder in das Schmelzgefäß zurück, so erhält man röhrenförmige Elektroden, die dadurch mit einer gutleitenden Zuleitung versehen werden können, daß man vor dem Erstarren einen Kupfer- oder Nickelstab in die Schmelze einstellt, der dann nach dem Erstarren mit der Eisenoxydelektrode fest verbunden ist. **(D. R. P. 193 367.)**

Zur Erzeugung von Eisenoxyduloxydelektroden formt man ein Gemenge von 2 kg Eisenpulver, 2 kg Kaliumchlorat, 500 g natürlichem, reinem Magnetit und 20 g Bariumchlorat, entzündet die Masse vor oder nach der Pressung und erhält nach Verdampfen des Kaliumchlorides aus dem rasch verbrennenden Gemisch geschmolzenes Eisenoxyduloxyd, das während des Schmelzprozesses das Eisenblech, mit dem die Form ausgekleidet wurde, ebenfalls zum Schmelzen bringt, ohne jedoch von diesem Eisen etwas aufzunehmen, denn dieses sinkt zu Boden der Form und kann dann von der Elektrode mechanisch entfernt werden. **(D. R. P. 212 795.)**

Zur Erzeugung von Magnetitelektroden aus Eisen und Wasserdampf bei höherer Temperatur verwendet man Eisenkörper, die so konstruiert sind, daß man den Dampf auf ihre Innenseite einwirken lassen kann, so daß die Verwandlung in das Oxyduloxyd radial von innen heraus erfolgt und die benachbarten Teile der aus dem Eisen herauswachsenden Oxydschicht in inniger Berührung miteinander, jedoch nicht parallel laufen. Der Elektrolyt vermag dann, wie die Erfahrung lehrt, in dieses System, in dem das Lumen des gebildeten Magnetitkörpers kleiner ist als dasjenige des Eisenkörpers, nicht einzudringen wodurch die Haltbarkeit der Elektroden nicht gefährdet wird. **(D. R. P. 235 307.)**

Zur Herstellung chemisch widerstandsfähiger Körper gießt man eine Masse, die aus reinen Eisenoxyden hergestellt wird, und erhält so z. B. Elektroden und andere technisch verwertbare Gegenstände, während jene des **D. R. P. 136 273** als poröse Erzeugnisse ausschließlich als Diaphragmenmaterial dienen. **(D. R. P. 237 736.)**

Zur Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke verbrennt man Eisen so, daß wesentlich Eisenoxydul entsteht, dem etwas Eisenoxyduloxyd beigemengt ist, und formt aus diesem Material die Elektroden, die sich besonders zur Herstellung von Chlorgas, Kaliumchlorat oder Natriumhypochlorit auf elektrolytischem Wege eignen. **(D. R. P. 243 543.)**

Zur Erzeugung von Eisenmaterialelektroden erhitzt man Eisen oder Eisensauerstoffverbindungen in Pulverform mit einem Zusatz von die Festigkeit der Elektroden erhöhender Kieselsäure im Wasserdampfstrom auf etwa 1000°. Es bildet sich zunächst FeO, das sehr wenig Fe_2O_3 enthält, und langsam in eine Eisenoxyduloxydmasse übergeht, die einen Überschuß an Eisenoxydul enthält. Das vorher geformte Material ist schon vor Erreichung der vollendeten Umbildung so einheitlich und zusammenhängend, daß man es als Elektrode zur Alkalichloridelektrolyse verwenden kann. Durch die Länge der Erhitzungsdauer und die Höhe der Temperatur kann man Elektroden von bestimmter Zusammensetzung des Verhältnisses FeO : Fe_3O_4 erhalten. **(D. R. P. 255 072.)**

Eine glasharte, bis zu einem gewissen Grade magnetische Anode zur Elektrolyse von Sulfatlösungen erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Eisenoxyd (Fe_2O_3) und 7 Tl. Bleioxyd (PbO). **(D. R. P. 278 038.)** Vgl. die Herstellung einer plattenförmigen, doppelpoligen Elektrode zur elektrolytischen Chloratherstellung aus geschmolzenem Eisenoxyd, in deren flacher Seite ein Eisen- oder Nickeldrahtnetz derart eingeschmolzen ist, daß die Drähte noch sichtbar bleiben. Die Lebensdauer der überaus spröden Eisenoxydelektrode wird dadurch, daß sie keine Haarrisse erhalten kann, wesentlich verlängert. **(D. R. P. 281 511.)**

Auch durch Einblasen von reinem, staubförmigem Eisenoxyd, Hammerschlag oder Kiesabbränden in ein Sauerstoffgebläse, aus dem das gebildete Eisenoxyduloxyd gleichzeitig in eine geeignete Form geschleudert wird, erhält man Magnetitelektroden, die absolut frei von metallischem Eisen sind und sich besonders zur Verwendung als Anoden in sauren Elektrolyten eignen. **(D. R. P. 301 762.)**

38. Mangansuperoxyd-, Blei- und Bleisuperoxydelektroden.

Zur Herstellung massiver Mangansuperoxydanoden preßt man reines Mangannitrat, das auch als Bindemittel für krystallinisches Mangansuperoxyd dienen kann, in Formen und verwandelt das Salz durch Erhitzen im Mangansuperoxyd. Die Anode erhält zur Erzielung eines dauerhaften Kontaktes an den Enden einen galvanischen Überzug aus Bleisuperoxyd. **(D. R. P. 221130.)** Nach dem Zusatzpatent erfolgt die Zersetzung des Mangannitrates in mehreren Phasen in der Art, daß man weitere Manganmengen andauernd, während der Erhitzung oder nach dem Erkalten aller oder wenigstens der ersten Schichten, zuführt, so daß sich das zu Mangansuperoxyd zersetzende Material nicht bloß ablagert, sondern in die Poren der Grundschicht eindringt, ohne daß die Dicke der herzustellenden Anode im Verhältnis der zugeführten Menge wächst. **(D. R. P. 279 192.)** Nach einer weiteren Zusatzpatent-Anmeldung vereinigt man Mangansuperoxydanoden zur Erhöhung ihrer elektrischen Leitfähigkeit in der Weise mit Bleisuperoxyd, daß man Bleisuperoxydstäbe in die zur Herstellung der Manganandoden dienende Masse aus Mangannitrat allein oder zusammen mit krystallinischem Mangansuperoxyd einbettet und mit diesem zusammen in Formen erhitzt. **(D. R. P. Anm. S. 31 794. Kl. 12 h.)** Schließlich verwendet man nach einer weiteren Ausführungsform natürlichen, derben, gereinigten Braunstein als Ausgangsmaterial, entzieht ihm in fein zerkleinertem Zustande mit verdünnter Schwefelsäure die Verunreinigungen, wäscht das gewonnene MnO_2-Pulver gut aus, trocknet, befeuchtet es mit einer Lösung von Mangannitrat, preßt in Formen und stellt, wie im Hauptpatent beschrieben wurde, die Anoden her, die frei von schädlichen Verunreinigungen gute Leitfähigkeit zeigen. **(D. R. P. 282 225.)**

Zur Elektrolyse wässeriger Salzlösungen (Zinksulfatlösungen), bei der freie Säure zugegen sein kann, bedient man sich einer massiven, auf künstlichem Wege hergestellten Anode, aus Mangansuperoxyd, die gegenüber jener aus Bleisuperoxyd den Vorteil hat, daß bei evtl. eintretenden Reduktionen nur Manganionen in die Lösung gelangen, die für die Metallfällung ohne Schaden sind. Man erhält das krystallinische Material in genügender mechanischer Festigkeit und guter Leitfähigkeit, z. B. durch Erhitzen von in Stangenform gepreßtem Mangannitrat. **(D. R. P. 236 002.)**

Zur Herstellung einer Bleisuperoxydanode für elektrolytische Zwecke schlägt man das Bleisuperoxyd aus Lösungen leichtlöslicher Bleisalze auf einen für den Zusammenhang und die Leitfähigkeit der Elektrode entbehrlichen Träger, der dabei um seine Längsachse gedreht wird, galvanisch nieder. Der Grundkörper wird nachträglich entfernt oder in geeigneten Fällen auch in der Elektrode gelassen. **(D. R. P. 206 329.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens wählt man als Träger für das Bleisuperoxyd nichtleitende, mit einem leitenden Überzug von Bleisuperoxyd oder mit einer bleihaltigen Glasur, die mit einem Oxydationsmittel nachbehandelt wird, versehene keramische Substanz, also Körper aus Glas, Porzellan oder Steinzeug, die man mit einem aus Bleioxyd und einem Bindemittel bestehenden Überzug versieht, worauf das Bindemittel chemisch mit einer das Bleioxyd oxydierenden Lösung entfernt, der oxydierte Überzug eingeschmolzen oder eingebrannt und hierauf von neuem elektrolytisch oxydiert wird. Man taucht z. B. einen Glasstab in eine dünnflüssige Mischung aus Bleiglätte und verdünntem Glycerin, läßt abtropfen und trocknen und stellt den mit der dünnen Bleischicht überzogenen Stab etwa 12 Stunden in Natriumhypochloritlauge, so daß das Glycerin herausgelöst und die Bleiglätte in am Glase fest anhaftendes Bleisuperoxyd verwandelt wird. Man schmilzt nun den Überzug im Gebläse in das Glas ein, stellt den Stab abermals, diesmal jedoch während 24—48 Stunden, in das Bleibad, macht das Glas dann, an einem Ende mit Bleiblech umwickelt, zur Anode in verdünnter Schwefelsäure und erhält so schneller als auf chemischem Wege einen leitenden Überzug, der nunmehr das die eigentliche Elektrode bildende Bleisuperoxyd aufzunehmen vermag. **(D. R. P. 207 257.)**

Verschiedene Anordnungen von aus gepreßtem Bleisuperoxyd bestehenden Elektroden sind in **D. R. P. 231 583** dargestellt.

Zur Herstellung von Bleisuperoxyd- oder Mangansuperoxydelektroden schlägt man die Superoxyde auf einem gegen Überchlorsäure indifferenten leitenden Material aus stark überchlorsaurer Lösung von Mangan- oder Bleiperchlorat auf elektrolytischem Wege anodisch nieder und arbeitet in der Weise, daß man die Strombelastung auf der Anode nach Bildung einer dichten, gleichmäßig dünnen Schicht auf ein Vielfaches der ursprünglichen erhöht, so daß in Verbindung mit dem hohen Gehalt der Lösung an Überchlorsäure die Elektrodenoberfläche ein bienenwabenähnliches Aussehen erhält. Man elektrolysiert z. B. eine Lösung von 200 g Überchlorsäure in 1 l Wasser unter Zusatz von 90 g Mangancarbonat oder 150 g Bleioxyd bei Zimmertemperatur mit Eisenoxyduloxyd- oder Ferrosiliciumanoden und Kupfer- oder Bleiblechkathoden mit einer Stromdichte von 0,3—0,5 Amp./qdm Anodenfläche, steigert die Stromdichte sobald ein dichter gleichmäßiger Superoxydüberzug gebildet ist, auf 2,5—3,0 Amp. und elektrolysiert sodann unter jeweiligem Zusatz frischer Mangancarbonat- bzw. Bleioxydlösung weiter, bis die gewünschte Schichtstärke erreicht ist. **(D. R. P. 325 154.)**

Als Elektrodenmaterial zur elektrolytischen Behandlung organischer Körper verwendet man Blei mit einem geringen Kupfergehalt, wodurch die Anoden oder Kathoden gegen Säure beständiger werden, die Nebenreaktionen sich verringern und reinere Produkte der Elektrolyse resultieren. **(D. R. P. 252 759.)**

Als Anode für elektroosmotische Verfahren verwendet man eine mit zunehmendem Antimongehalt immer beständiger werdende Legierung von Blei mit Antimon, die sich all-

mählich während des Stromdurchganges mit einer ständig stärker werdenden Bleisuperoxydschicht überzieht, die hart und fest ist und mit dieser Oberfläche selbst als Anode wirkt, da das Bleisuperoxyd leitend ist. **(D. R. P. 251 098.)**

Vgl. die Herstellung einer Hartbleianode für elektrolytische Zwecke nach **D. R. P. 270 191.**

39. Ferrosilicium-(mangan-), Siliciumcarbid-, Glas-, Metall- (Zink, Kupfer, Nickel, Tantal, Wolfram, Platinmetall) Elektroden.

Zur elektrolytischen Kupferextraktion bei der Elektrolyse von Säuren, Salzen oder Cyanverbindungen usw. ersetzt man die Kohle- oder Platinanoden durch die widerstandsfähigeren Ferrosiliciumanoden, die man durch Gießen des geschmolzenen Materials in geeignete Formen herstellt. **(D. R. P. 68 748.)**

Zur Herstellung von Ferrosiliciumanoden zur Elektrolyse von Kupfer- und Zinksulfatlösungen wählt man den Siliciumgehalt der Elektrode größer als sonst, und zwar bis zu 95%, und vermeidet so den hohen Stromverbrauch der Anoden, die höchstens 80% Silicium, und die leichte Zerstörbarkeit der Ferrosiliciumanoden, die weniger als 40% Silicium enthalten. **(D. R. P. 195 518.)**

Ein Material für elektrische Widerstände besteht nach **D. R. P. 343 949** aus silicium- und manganhaltigem Eisen.

Die Schwierigkeiten beim Guß von Ferromangananoden lassen sich nach **A. P. 1 361 036** dadurch beheben, daß man dem 78—82% Mangan enthaltendem Ferromangan etwa 3% Aluminium oder Magnesium zusetzt.

Zur Erzeugung feuerfester, elektrisch leitender Formkörper bildet man den Elektrodenkörper durch Erhitzen von Kohle und Silicium in einer Kohlenoxyd- oder Kohlensäureatmosphäre, erhitzt die so erhaltene aus SiCO bestehende Masse weiter auf 1600—1700° und erhält so durch Entfernung des Kohlenstoffes als Kohlenoxyd einen aus reinem SiC bestehenden Elektrodenkörper. **(D. R. P. 257 468.)**

Die nach **D. R. P. 177 252** aus Siliciumcarbid und freiem Silicium hergestellten geformten Körper eignen sich auch wegen ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit und großen mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit als chlorbeständige Elektroden, die bei der Elektrolyse in konzentrierter Salzsäure auch nach 100stündiger Arbeitsdauer mit einer Stromdichte von 7—8 Amp./qdm noch nicht die geringste Gewichtsabnahme zeigten. **(D. R. P. 179 211.)**

Um Widerstandskörper aus Siliciumcarbid im Öl verwenden zu können, tränkt man sie nach **D. R. P. 344 049** unter Stromdurchgang mit einer Cellonlösung.

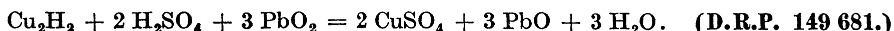
Als Elektrodenmaterial zur Luftstickstoffoxydation eignet sich das Siliciumoxyd zweckmäßig in Legierung mit Aluminium. Es verhält sich gegenüber den gebildeten Stickoxyden völlig indifferent, während die Metalloxyde schon in sehr geringen Mengen (z. B. 0,001% Eisenoxyd) zersetzend auf die Stickoxyde einwirken. **(D. R. P. 321 287.)**

Zur Herstellung einer Elektrode für Ozondarstellung verwendet man einen nichtleitenden Glaskörper, den man durch Aufspritzen eines festhaftenden Metallbelages leitend macht. Da die Elektroden mit Wasser gekühlt werden, ist ein Zerspringen des Glaskörpers nicht zu befürchten, dagegen steigert sich mit diesem System die Ozonausbeute, da die elektrische Leistungsfähigkeit vergrößert und die stille elektrische Entladung verbessert wird. **(D. R. P. 299 248.)**

Zur Herstellung von Zinkanoden verarbeitet man eine Legierung, die 98,5—99,5% Zink, 0,5—1,25% Blei, 0,1—0,2% Eisen und 0,01—0,1% Kupfer oder statt des letzteren mit geringer Abänderung der anderen Bestandteile, 0,5—2,0% Zinn und überdies nach anderen Ausführungsformen noch 0,1—0,5% Kohlenstoff und weiter 0,05—0,5% Aluminium enthält. Diese zur galvanischen Verzinkung anderer Metalle, namentlich des Eisens, dienenden Anoden wurden bisher aus sehr reinem, gewalztem Zink hergestellt, die jedoch nicht soweit abgenutzt werden konnten, als die Anoden aus den genannten Kompositionen, die bis zur Papierstärke verbraucht werden können, so daß der Abfall sehr gering ist. Bei Gewinnung der Legierungen kann man auch von Altmetallen und Metallrückständen ausgehen. **(D. R. P. 240 630.)**

Unzerbrechliche, die Elektrizität gut leitende Kupfersteinelektroden zur elektrolytischen Kupfergewinnung erhält man durch Gießen der Kupfersteinmasse über ein grobmaschiges Drahtnetz, das den Zusammenhalt der Platte bewirken soll. **(D. R. P. 40 434.)**

Zur Herstellung einer negativen Polelektrode mit Kupferwasserstoff als wirksamer Substanz für Primär- und Sekundärelemente, setzt man eine zweckmäßig Arsen enthaltende Gaskohlenelektrode als Kathodenmasseträger, mit einer Anodenbleiplatte und einer 7proz., 10% freie Schwefelsäure enthaltenden Kupfersulfatlösung, als Elektrolyt, der Wirkung des Stromes von der Stromdichte von 1 Amp./qcm und einer Spannung von mindestens 2 Volt aus. Die Entladung dieses aus einer Kupferwasserstoff- und einer Bleisuperoxydelektrode bestehenden Sekundärelementes vollzieht sich nach der Gleichung



$$Cu_2H_2 + 2\,H_2SO_4 + 3\,PbO_2 = 2\,CuSO_4 + 3\,PbO + 3\,H_2O. \quad \textbf{(D.R.P. 149 681.)}$$

Zur billigen Herstellung einer rotierenden Kathode zur Schnellelektrolyse für Kupfer- und Zinkabscheidung verwendet man ein von einem starken Kupferdraht getragenes Kupferdrahtnetz, das für ammoniakalische oder essigsauere Elektrolyten versilbert sein muß. Als Anodenträger dient ein starker Glasstab, um dessen in den Elektrolyten eintauchenden Teil ein dünner

Platindraht gewunden ist. Der Strom wird durch einen elektrischen Klingelleitungsdraht zugeführt, dessen Verbindung mit dem Platindraht durch Umwickeln mit Platinfolie geschützt ist. (**E. A. Lewis,** Ref. i. **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 93.**)

Zur elektrolytischen Raffination von Bronzeanoden verwendet man als Elektrolyt eine Lösung von Alkalibisulfat neben Kupfervitriol, so daß die krystallinische Zinnsäure mit den übrigen Teilen der den Anodenschlamm bildenden Verunreinigungen zu Boden sinkt und nicht in den Elektrolyten übergehen kann. (**D. R. P. 312 941.**)

Nach Analysenergebnissen von **E. S. Sperry** enthalten die verschiedenen gewalzten Nickelanoden des Handels zwischen 77,72 und 90,13% Nickel, 15,16—4,67% Eisen, 3,89—3,20% Zinn, 2,17—1,12% Silicium, 0,11—0,09% Kupfer und 0,95—0,79% Kohlenstoff, und man unterscheidet dementsprechend 80-, 85-, 90- und mehrproz. Qualitäten. (**Ztschr. f. angew. Chem. 19, 681.**)

Über das Schweißen von Nickelanoden, die aus 90% Nickel, 8% Kohlenstoff und 2% Eisen bestehen, mittels des Acetylensauerstoffverfahrens, siehe **Eng. Min. Journ. 100, 19.**

Eine Elektrode für galvanische und metallurgische Bäder, elektrische Öfen und Batterien, insbesondere verwendbar als Anode bei der Elektrolyse von Schwefelsäure- und Sulfatlösungen, besteht aus Wolfram, das mit Platin, Iridium, Ruthenium oder Gold überzogen ist. (**A. P. 1 077 920.**)

Der allgemeinen Verwendbarkeit des Tantals als Platinersatz für Elektrodenmaterial steht seine Empfindlichkeit gegen Flußsäure und gegen Sauerstoff oberhalb 200° im Wege, so daß es das Platin bei der Elektroanalyse wohl als Kathoden-, nicht aber als Anodenmaterial ersetzen kann, da es sich in diesem Falle mit schlecht leitendem, dunkelblauem Tantaloxyd überzieht. Die Anode muß daher mit einer dünnen Platinschicht überzogen werden. Als Kathode bietet das Tantal gegenüber dem Platin den Vorteil, daß es sich mit Zink und Cadmium nicht legiert, so daß eine Verkupferung oder Versilberung der Platte nicht nötig ist. Ferner gestattet die Unempfindlichkeit des Tantals gegen Königswasser das leichte Ablösen der gebildeten Gold- und Platinniederschläge. Da der Tantalpreis nur 40% des Platinpreises beträgt, und überdies die spezifischen Gewichte des auch wesentlich festeren Tantals zu jenem des Platins sich wie 16,6 : 21,4 verhalten, wird die Verwendung schwächerer Elektroden möglich, wodurch sich eine weitere Ersparnis errechnet. (**O. Brunck, Chem.-Ztg. 36, 1233;** vgl. **G. Wegelin, ebd. 37, 989.**)

Diese eine gute quantitative Abscheidung des Kupfers aus kalten Lösungen ermöglichenden Tantalelektroden ersetzen zwar in dieser Hinsicht die Platinelektroden, doch sind sie trotzdem nicht zu empfehlen, da die Kupferniederschläge aus heißer Lösung und Zinkniederschläge aus alkalischer und aus Acetatlösung nicht genügend haften. (**Chem.-Ztg. 37, 989;** vgl. **36, 1233.**)

Die Herstellung einer Platinelektrode, bei der die Elektrodenfläche mit dem stromzuführenden, durch eine isolierende Glashülle geschützten Metalle durch eine Reihe in Glas eingeschmolzener Platinstifte verbunden ist, wobei man an die Platinstiftenden ein an der Glasröhre anliegendes dünnes Platinblech anschweißt, um bei größter Platinersparnis genügende Versteifung und geringen Spannungsverlust zu erzielen, ist in **D. R. P. 132 588** beschrieben. Nach einer Abänderung des Verfahrens lötet man an jeden der den Strom zuführenden eingeschmolzenen Platinstifte im Innern der Glasröhre einen Kupferdraht an. (**D. R. P. 138 537.**)

Eine Platinelektrode erhält zur Versteifung und zugleich Stromzuführung und Stromverteilung Aluminium oder ein anderes sich beim Gebrauch mit einer Schutzschicht überziehendes Metall, zweckmäßig in einer Form, die zwecks Kühlung das Durchleiten von Wasser gestattet, und weiter mit einer Schicht von Bakelit oder einem anderen beständigen Isoliermaterial überzogen ist. Das Aluminium wirkt als Anode in schwach alkalischen Elektrolyten weder als Elektrode, noch geht es in Lösung, trotzdem das Platin nur einen Teil der Elektrode darstellt und gleichsam parallel geschaltet ist. Auch an den Schweißstellen der beiden Metalle treten trotz der großen Potentialdifferenz keinerlei Korrosionen auf und der Kontakt bleibt dauernd gut. (**D. R. P. 295 178.**)

Die z. B. zur Alkalichloridelektrolyse verwendeten Platin-Iridiumanoden sind nur dann verwendbar und langwährender Beanspruchung gewachsen, wenn man ihnen die geringen Mengen des stets vorhandenen Rutheniums völlig entzieht, und überdies durch geeignete Versteifungen für die nötige Festigkeit der Anoden sorgt. (**F. Förster bzw. P. Denso, Z. f. Elektrochem. 1902, 143** bzw. **149.**)

40. Vakuumröhren-Elektroden.

Als Glühkathodenmaterial für Entladungsröhren eignet sich das gut leitende, chemisch unangreifbare, hoch schmelzende Iridium, das vom Heiz- und Entladungsstrom durchflossen wird, und Wolfram oder ein anderes Metall von hoher Elektrodenemission, das mit dem ersteren Metall in leitender Verbindung steht, von ihm beheizt und vom Entladungsstrom durchflossen wird. (**D. R. P. 303 274.**)

Die Herstellung elektropositiver Vakuumröhrenelektroden ist dadurch gekennzeichnet, daß ein weniger elektropositives Material erst unter Ausschluß von Sauerstoff im Vakuum in ein elektropositiveres Material, also z. B. Zink, in sein Amalgam verwandelt wird. (**D. R. P. 307 674.**)

Ein Verfahren zur Herstellung von Kathoden aus einem schwer schmelzbaren Metall für elektrische Entladungsgefäße mit reiner Elektronenentladung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wolframkörper, die Thorium oder sein Oxyd enthalten, zwecks Anreicherung an metallischem Thor oder einem anderen oxydierbaren thorhaltigen Stoff evtl. zuerst auf 2900° und dann auf 2200—2300° (absolut) erhitzt werden. **(D. R. P. 311 102.)**

Eine Röntgenröhre mit Glühkathode und Hochvakuum ist durch Anwendung einer Antikathode gekennzeichnet, die aus einem größeren Molybdänkörper mit eingelagertem Wolframeinsatz besteht, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, die Antikathode bis auf helle Weißglut zu erhitzen. **(D. R. P. 316 554.)**

Zur Herstellung von Elektroden oder deren Legierungen in Entladungsröhren zersetzt man in den Röhren selbst, die die Metalle liefernden Verbindungen oder Reaktionsgemische, z. B. Metallazide, wie Natriumazid allein oder im Gemenge z. B. mit Bariumchlorid. **(D. R. P. 323 494.)**

Nach **D. R. P. 325 941** besteht eine Röntgenröhren-Antikathode aus einem Wolfram- oder Molybdänkörper, der mit Platin, Iridium oder einer Legierung der beiden Metalle verspiegelt ist. Vgl. **D. R. P. 309 232.**

Nach **D. R. P. 325 002** besteht die Kathode einer hochevakuierten Entladungsröhre aus Wolfram, das man mit Wasserstoff belädt, so daß die spezifische Elektronenemission über den dem unbehandelten Wolfram eigenen Wert gesteigert wird.

41. Diaphragmen (Filter), Bindemittel; Kalk-, Glimmer-, Eisenoxyd-, Asbestdiaphragmen und -filter.

Die Darstellung der historischen Entwicklung von Pulverdiaphragmen und der Billiterzellen bringt **J. Billiter in Elektrochem. Z. 1917, 327.**

Ein Diaphragma für elektrolytische Zwecke soll genügend durchlässig für den elektrischen Strom sein und andererseits die Wiedervereinigung der getrennten Ionen völlig verhindern, also nicht nur flüssige Körper, sondern auch etwa entstehende Gase völlig getrennt halten. Das Diaphragma soll aber auch aus einem Material gefertigt sein, das gegen scharfe saure oder alkalische Laugen und sonstige chemische Einflüsse möglichst widerstandsfähig ist. Aus diesen Anforderungen geht hervor, wie schwer es ist, ein geeignetes Diaphragma zu konstruieren, und es erklärt sich so auch die große Zahl von Einzelverfahren, die das Problem lösen wollen. Im allgemeinen enthalten die Diaphragmen mineralische Stoffe, unter denen sich besonders Asbest und Kaolin als solche oder verarbeitet bzw. gesintert den ersten Platz errungen haben.

Über eine Diaphragmazelle für die Elektrolyse von Kochsalzlösungen siehe das Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1367.**

Zur Verhütung des Verschlammens der Diaphragmen in Bädern mit bewegtem Elektrolyten ordnet man in oder an der Oberfläche der Doppeldiaphragmen, in diesem Falle der kontinuierlichen Elektrolyse mit strömendem Elektrolyten, Kanäle oder Öffnungen an. **(D. R. P. 284 937.)**

Zur Herstellung feuer- und säurebeständiger Formkörper verwendet man zwecks Bindung der zu formenden Masse Phosphorborsäure, eine chemische Verbindung, die durch Vereinigung von Phosphorsäure mit Borsäure entsteht. Man kann entweder Quarzsand und ähnliche Materialen oder auch Phosphorborsäure selbst mit Bor und Phosphorsäure zu einer plastischen Masse verarbeiten, formen und trocknen. In jedem Falle glüht man den fertigen Körper zwecks Entfernung der überschüssigen Reste einer der beiden Säuren aus und erhält so Diaphragmen und Filter von hoher Widerstandsfähigkeit. **(D. R. P. 230 218.)**

Die Herstellung einer Diaphragmenplatte aus Glimmer, der an zahlreichen Stellen in nahen und gleichmäßigen Abständen durchlöchert wird, so daß ein netz- oder gewebeartiges System entsteht, ist in **D. R. P. 89 980** beschrieben.

Auch Platten aus Kalkstein oder Carbonaten anderer Erdalkalien oder aus gepreßten Gemengen von Kalkstein- oder Magnesiapulver eignen sich als Diaphragmen namentlich zur Elektrolyse der Alkalichloride. **(D. R. P. 82 352.)**

Zur Herstellung von porösen Körpern für elektrolytische Zwecke, namentlich von Diaphragmen zur Elektrolyse der Alkalichloride, erhitzt man natürliches oder künstliches Eisenoxyd (68%), z. B. mit 7% Kieselsäure und 25% Tonerde innigst gemischt, nach der Mahlung und feuchten Formung, unter Umständen durch klebrige Stoffe gebunden, auf eine zwischen Rotglut und Verglasungspunkt der Masse liegende Temperatur. Die Mengen der Zusatzstoffe richten sich nach dem Verwendungszweck. **(D. R. P. 136 273.)**

Über Herstellung formbarer Kunstmassen aus Asbest zur Erzeugung von Filterplatten siehe **D. R. P. 63 856.**

Ein bei der elektrolytischen Zersetzung von Chloralkalien verwendbares, sehr widerstandsfähiges Diaphragma erhält man dadurch, daß man die negative Elektrode mit einer dünnen Asbestlage bedeckt und auf dieser eine starke Schicht von feinem Sand oder feinkörnigem Salz oder ähnlichem Material anbringt. **(D. R. P. 80 454.)**

Zum Zusammenpressen von zerkleinertem Asbest ohne Anwendung von Bindemitteln und zur Herstellung von Diaphragmen taucht man die Asbestplatten etwa 1 Minute in geschmolzenes Aluminium, wodurch der Asbest die Eigenschaft verliert, in Flüssigkeiten aufzuweichen.

(D. R. P. 148 936.) Nach einer Ausführungsform des Verfahrens werden die Asbestkörper vorher zur Erhöhung der Säurebeständigkeit mit Säuren behandelt. **(D. R. P. 156 794.)** Nach einem weiteren Zusatzpatent tränkt man die Asbestkörper mit heißem Wasserglas und schlägt mittels Säuren die Kieselsäure nieder. Die Produkte sind säurebeständig. **(D. R. P. 160 981.)**

Zur Herstellung eines in erwärmten Zustande plastischen, in Lösungen nicht erweichenden Diaphragmas siebt man Schwefel auf eine Asbestscheibe, erwärmt diese sodann etwas über den Schmelzpunkt des Schwefels, wiederholt die Operation auf der anderen Seite der Scheibe und legt die Platten, ehe sie verwendet werden, 2—3 Wochen in Säure. Der Widerstand des Diaphragmas ist etwas größer als jener der Platten ohne Schwefel, die Diffusion ist jedoch kleiner. **(A. G. Betts,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1998.)**

Um Asbestfilter für Goochtiegel oder für industrielle Zwecke feinporig zu machen, schlägt man auf und in der Asbestmasse eine Aufschlemmung geglühter, mit Salzsäure extrahierter Kieselgur nieder und erhält so Filter, die auch die feinsten Niederschläge zurückhalten. **(J. Großfeld, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 29, 67.)**

Zum Auffrischen von gebrauchtem Filterasbest läßt man die zerfaserte Masse vergären, oxydiert die organischen Stoffe auf nassem Wege, wäscht aus, trocknet die Masse bei hoher Temperatur und unterwirft die Fasern einem Krempelprozeß. **(D. R. P. 313 548.)**

Halbdurchlässige Filter oder Diaphragmen die man durch Umsetzung (Niederschlagsbildung) von Kupfersulfat- und Ferricyansalzlösung innerhalb der Poren poröser Platten oder Röhren aus Ton erhält, eignen sich auch zum Konzentrieren von Flüssigkeiten ohne Erhitzung. Man leitet zu diesem Zwecke die betreffende Lösung durch eine derart präparierte Tonröhre und leitet weiter eine konzentrierte Salzlösung, die als Entwässerungsmittel dient (Calciumchloridlösung) im Gegenstrom durch ein jene Tonröhre umgebendes Mantelrohr aus undurchlässigem Material. **(D. R. P. 222 277.)**

42. Kieselsäure-, Ton- (Pukall-), Carborundumdiaphragmen und -filter.

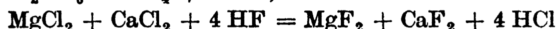
Zur Herstellung wirksamer Filter verrührt man Bleicherde oder Knochenkohle mit einer salzsauren Lösung von Kieselfluormagnesium und Calciumchloridlösung vom spez. Gewicht 1,25—1,50, streicht den Brei auf ein Asbestgewebe auf, läßt an der Luft trocknen und erhitzt die Masse mit der Unterlage dann 1—2 Stunden auf 200—500°. Nach den Gleichungen



$$MgSiF_6 + CaCl_2 + 2\,HCl = MgCl_2 + CaCl_2 + H_2SiF_6\,,$$



$$H_2SiF_6 = SiF_4 + 2\,HF\,,$$



$$MgCl_2 + CaCl_2 + 4\,HF = MgF_2 + CaF_2 + 4\,HCl$$

bilden sich so wasserlösliche Salze und Säuren, die man nach dem Erkalten des Filterelementes auswäscht, und es hinterbleibt ein Skelett einer unlöslichen, das Magnesiumfluorid an Bindekraft übertreffenden Verbindung, die vornehmlich aus dem Fluorsalz des betreffenden Erdalkalimetalles besteht. Außer den genannten können auch andere feuerfeste und poröse Stoffe, die Kieselsäure enthalten, z. B. Bimsstein, Meerschaumstaub, Quarz, Feldspat, Speckstein usw., verwendet werden. In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 666** beschreibt **A. Jolles** an Hand einer Zeichnung die Anordnung der Filterzellen in einem geeigneten Apparat.

Ein Filtermaterial, das außer Flußsäure und sehr starken Laugen jedem chemischen Einfluß widersteht, sehr porös ist und unter dem Namen Filtros in den Handel kommt, besteht aus fast reiner Kieselsäure und wird nach Patenten von **J. E. Porters** fabriziert. Filtros eignet sich für Diaphragmen bei der Elektrolyse und zum Filtrieren von Flüssigkeiten oder heißen Röstgasen, da es Temperaturen bis etwa 1000° verträgt und gegen Säuren und schwache Alkalien beständig ist. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 94.)**

Bei der elektrolytischen Regeneration von Chromsäure aus schwefelsaurer Chromsulfatlösung unter Anwendung von Bleielektroden verwendet man säurebeständige Diaphragmen, die durch Brennen eines geformten Gemenges von 25% reiner Tonerde und 75% Kieselsäureanhydrid bei 1000° erhalten werden. **(M. Le Blanc, Z. f. Elektrochem. 7, 290.)**

Säurebeständige Tondiaphragmen, die noch geringeren elektrischen Widerstand zeigen, enthalten außerdem noch Alkali, das an Stelle von 2% des Aluminiumoxydes eintritt, so daß ein solches Tondiaphragma aus 75% Kieselsäure, 23% Tonerde und 2% Alkali besteht. Zwischen den beiden Massen steht das Pukallfilter mit 70—71% SiO_2, 27—28% Al_2O_3 und 1,5% Alkali, doch ist es erheblich weniger durchlässig als jene beiden Mettlacher Diaphragmen. Man kann die Durchlässigkeit der Diaphragmen, ohne deren Widerstand erheblich zu beeinflussen, durch Tränken mit Wasserglas und folgende Säurebehandlung erheblich vermindern. **(M. Le Blanc, Z. f. Elektrochem. 7, 653.)**

Zur Herstellung neuartiger, hochbeständiger Gegenstände, namentlich zur Erzeugung von Diaphragmen, aus von Natur unplastischen Stoffen (Korund) verfährt man in folgender Weise: Carborundum des Handels wird in feinst gemahlenem Zustande zuerst mit starker Salzsäure bzw. Königswasser gekocht, filtriert, häufig gewaschen, dann in derselben Weise mit Natronlauge und schließlich, um die letzten Kieselsäurespuren zu entfernen, mit Flußsäure behandelt. Durch Behandlung des in viel Wasser suspendierten Rückstandes mit wenig Ammoniak führt man ihn zum größten Teil in den Solzustand über, worauf man durch fortschreitende Abtrennung und fraktioniertes Absitzenlassen die verschieden feinen Anteile der Suspension ge-

winnt und diese Masse, die man evtl. noch durch Anteile vermehrt, die man auf elektroosmotischem Wege abscheidet, in der üblichen Weise verformt oder gießt, trocknet und brennt. Bei Verarbeitung des Korunds verfährt man ebenso, erreicht den Solzustand jedoch nicht mittels einer Base, sondern durch eine Säure. Die so erhaltenen Gegenstände sind beständig wie das Urmaterial, sehr porös und besitzen, da der Stoff beim Brennen weder sintert, noch ein schmelzbarer Zusatz vorhanden ist, die doppelte Wasseraufnahmefähigkeit, wie die einer gleichgroßen Puckallplatte. Diaphragmen aus so bereitetem Carborundum, die wie glasiertes Porzellan aussehen, ermöglichen Elektrolysen, bei denen die Lösung auf der einen Seite sauer, auf der anderen alkalisch ist. **(D. R. P. 274 039.)** Nach dem Zusatzpatent brennt man die Gegenstände aus Carborund, da sie sonst während des Brennens leicht wachsen, minder porös werden, Risse bekommen oder nicht klingend hart brennen, in einem indifferenten oder reduzierend wirkenden Feuer, um die Oxydation des fein verteilten Carborunds zu verhindern. **(D. R. P. 276 244.)**

Ein regenerierbares Filter für leicht- oder schwerflüchtige Öle besteht aus einem durch Verformen von Carborundum mit Wasser und nachfolgendes Brennen hergestellten Körper, der sich für jenen Verwendungszweck besonders eignet, da der Filterstein säurebeständig ist, auch nach oftmaligem Ausglühen bei sehr hohen Temperaturen seine Porosität nicht verliert und außerordentlich hohe Wärmeleitfähigkeit zeigt, so daß z. B. das zu vergasende und zu reinigende Rohöl schnell und gleichmäßig angewärmt, homogenisiert und überhitzt werden kann. Zur Reinigung des Filters genügt das bloße Ausglühen. **(D. R. P. 296 715.)**

Zur Imprägnierung von Steinplatten für elektrische Zwecke tränkt man sie nach **D. R. P. 345 764** mit Kohlenwasserstoffen der Methanreihe.

43. Kollodium- (Ultra-) Filter, säurebeständige Faserstoff- (Celluloseester-) Filter.

Von den Filtern nur graduell verschieden sind die zur Ausführung der Dialyse, d. i. zur Trennung kolloider oder organisierter Stoffe, von Krystalloiden [378] dienenden Membranen. Sie können pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ursprunges sein, wenn nur die Poren genügend klein sind. Außer dem Pergamentpapier werden vor allem Kollodiummembranen verwendet, die, wenn man sie in einem Gewebe durch Nitrierung erzeugt, diesem Säurefestigkeit verleihen.

Über großtechnische Ultrafiltration und die von **Plauson** konstruierten Ultrafilterkörper, die aus um einen durchlochten Blechzylinder gelegten aufeinander gestapelten, möglichst dünnen Drahtnetzen bestehen, siehe **Chem.-Ztg. 44, 657 u. 669.**

Die zum Filtrieren für verschiedene, namentlich bakteriologische Zwecke geeigneten, Kollodiumfilterkerzen tragen eine je nach der Dicke der verwendeten Nitrocelluloselösung verschieden starke und demnach auch mehr oder minder poröse Schießbaumwolleschicht, zu deren Herstellung dem Kollodium Glycerin zugesetzt wird, damit die Häutchen besser anliegen und ihre völlige Austrocknung verhindert wird. **(Grenet, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 440.)**

Die Durchlässigkeit der Kollodium-Ultrafilter kann verändert werden, wenn man der ätherisch-alkoholischen Lösung von Kollodiumwolle Glycerin, allein oder im Gemenge mit Ricinusöl, zusetzt. Im ersteren Falle vergrößert man die Porosität des Häutchens, in letzterem Falle erhält man ein Filter, das, wenn es trocken ist, für gewisse kolloide Lösungen ohne Druck durchgängig wird. Durch Erniedrigung oder Erhöhung der Glycerinmenge ist es darum in gewissen Grenzen möglich die Durchlässigkeit des Filters zu vergrößern oder zu vermindern. **(A. Schoep, Z. f. Kolloide 1910, 80.)**

Zur Herstellung von Filterkerzen, die mit einer ebenfalls filtrierenden Kollodiumbekleidung überzogen sind, taucht man die Kerzen zuerst in die übliche Nitrocelluloselösung, dann in verdünnten Alkohol, dann in Wasser oder wieder in Kollodium, dem man jedoch in diesem Falle Traubenzucker, Gelatine, Tannin oder andere in Alkohol, Äther und Wasser lösliche Substanzen zusetzt. Zur Erhaltung des feuchten Zustandes der Kollodiumhülle bringt man die Kerzen schließlich noch in ein Bad von mit Wasser verdünntem Glycerin oder Honig, evtl. unter Zusatz eines antiseptischen Mittels. Die so bereiteten Filterkörper verschleimen nicht und setzen dem Durchgang von Mikroben Widerstand entgegen. **(D. R. P. 249 123.)**

Zur Herstellung von Rohr- oder Sackfiltern aus ursprünglich gallertartigem Kollodium bedient man sich eines besonderen, mit Wulst versehenen Dornes, den man in die Kollodiumlösung taucht und in ein passendes Rohr schiebt, worauf die Membran nach ihrem vorherigen Einschneiden beim Herausnehmen des Dornes durch Luftverdünnung im Rohre festgehalten wird. Die so bereiteten Häutchen sind wenig zerbrechlich und widerstehen Druckwirkungen. **(D. R. P. 240 356.)**

In einfachster Weise kann man nach einem Vorschlage von **Wo. Ostwald** ein Ultrafilter in der Weise selbst herstellen, daß man ein einem Trichter glatt anliegendes Papierfilter mit 2 proz. Kollodiumlösung tränkt, mit dem Trichter in Wasser legt, wodurch die Porosität erhalten bleibt, und nach einigen Stunden herausnimmt. Das Filter wird dann wieder in den gereinigten Trichter eingesetzt und kann auf einer gewöhnlichen Saugflasche benutzt werden. **(Z. f. Koll. 1918, 72.)**

Über Herstellung eines Diaphragmas für Primär- und Sekundärelemente oder elektrolytische Zellen aus schwammförmigem Kollodium dessen Porengröße sich jener der kolloidalen Teilchen nähert, siehe **D. R. P. 343 706.**

Die Anwendung der Schießbaumwolle zum Filtrieren starker Säuren, leicht zersetzbarer Flüssigkeiten usw., empfahl schon **Böttger in Polyt. Notizbl. 1860, Nr. 7.** Sie diente ihm, ähnlich wie Asbest oder Glaswolle in den Hals eines Glastrichters eingelegt, zur Trennung der mit etwas Wasser versetzten rauchenden Schwefelsäure von dem sich nach und nach absetzenden Selenschlamm, der krystallisierten Chromsäure von schwefelsaurer Mutterlauge, zur Filtration konzentrierter Lösungen von übermangansaurem Kali, Ätzlaugen, Chlorzink, Königswasser usw. **Vgl. ebd. 1871, Nr. 7.**

Zur Herstellung säurebeständiger Filtertücher verwebt man entweder durchnitrierte und völlig gelatinierte Nitrokunstseidefäden oder geht besser noch von fertigen baumwollenen Geweben aus, die in Anlehnung an die Methode des **D. R. P. 72 969** nach besonderen Verfahren bis zu einem Stickstoffgehalt der Faser von 12,4—12,9% durchnitriert werden. Diese Tücher zeigen gegenüber den unbehandelten Baumwollgeweben völlig unveränderte Festigkeit, einen Entflammungspunkt von 170° und sind beständig gegen konzentrierte Säuren und chlorhaltige Lösungen bis zu Temperaturen von 50°. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 316 und 571.)**

Zum Filtrieren saurer Flüssigkeiten nitriert man Baumwolltücher durch einstündiges Einlegen in 40—50gräd. kalte Salpetersäure und folgendes, ebenfalls einstündiges Eintauchen in konzentrierte Schwefelsäure. Man wäscht dann aus und erhält Tücher, die selbst gegen konzentrierte Salzsäure beständig sind, und mindestens viermal solange halten als nicht nitrierte Tücher. **(D. R. P. 72 969.)**

Die als elektrolytische Membranen oder Diaphragmen verwendeten nitrierten Gewebe stellt man in der Weise her, daß man einzelne Fäden, Bänder oder Schnüre aus Pflanzenfaser für sich nitriert und sie nun erst als Kette mit Asbest- oder Glasfäden als Schuß verwebt. **(D. R. P. 88 681.)**

Zur Herstellung von Diaphragmen kocht man geeignete Gewebe, besonders Filz, einige Stunden lang zwecks Entfettung mit Soda, wäscht sie dann sorgfältig aus, legt sie in getrocknetem Zustande zwei Stunden in kalte Salpetersäure von 46—48% und sodann während 1—1½ Stunden in kalte, konzentrierte Schwefelsäure. Nach dem sorgfältigen Entsäuern durch Waschen in fließendem Wasser werden die Stücke mit 50% Wasser getränkt und bis zum Gebrauch so aufbewahrt. Wesentlich ist gegenüber den ähnlichen Verfahren der **D. R. P. 58 133** und **88 681** die Entfettung der Gewebe, wodurch die Bedingung zur gleichmäßigen Einwirkung des Nitrierungsmittels geschaffen wird, wobei man gemäß dem **D. R. P. 72 969** jedoch derart nitriert, daß das Gewebe oberflächlich in Mononitrocellulose umgewandelt wird. **(D. R. P. 117 050.)**

Als Zwischenlage zur Trennung der Elektroden alkalischer Stromsammler verwendet man die gegen die Lauge völlig beständige und in ihr nur aufquellende Kupferoxydammoniakseide in mittels Schwefelsäure ausgefällter Form. **(D. R. P. 165 233.)**

Zur Herstellung einer starken, sterilisierbaren Dialysatormembrane fertigt man aus feinmaschigem Seidengewebe die gewünschte, in den Nähten mehrere Male genähte Form, imprägniert sie mit nahezu 100° heißer 20—30proz. wässeriger Gelatinelösung, läßt abtropfen, härtet die Gelatinehülle in eiskaltem Wasser, und bringt das imprägnierte Gewebe nach Feststellung seiner Dichte und evtl. Wiederholung des Verfahrens auf die Dauer von 14 Tagen in 40proz. eiskaltes Formalin. Das im Eisschrank erhärtete Material wird dann in fließendem Wasser gewaschen oder auch ausgekocht und ist direkt gebrauchsfertig. **(H. W. Hill,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 482.)**

Widerstandsfähige Diaphragmen erhält man nach **D. R. P. 253 158** durch Tränken geeigneter Faserstoffe mit einer Formaldehydlösung, worauf man die gesteiften Massen mit Kieselsäure imprägniert, um sie schließlich mit Guttapercha, Celluloid, Wachs u. dgl. zu überziehen.

Zum Ersatz der Pergamentpapier-Diaphragmen für elektrochemische oder elektroosmotische Zwecke bereitet man solche aus regenerierter Cellulose. Bei Verwendung dieses Materiales sind Störungen und Fehler, wie sie sich beim Arbeiten mit dem oft recht uneinheitlichen Pergamentpapier ergeben, ausgeschlossen. **(D. R. P. 271 001.)**

Die Herstellung eines zur Zerlegung von Salzlösungen dienenden Diaphragmas aus Pergamentpapier, das man auf elektrolytischem Wege mit einem aus Kalk bzw. Magnesia und gleichzeitig Chloriden bestehenden festhaftendem Belag versieht, worauf man die erhaltenen Pergamentblätter miteinander vereinigt, ist in **D. R. P. 64 671** beschrieben.

Ein Diaphragma besteht nach **D. R. P. 343 705** aus beiderseitig mit säurefestem Zellstoffgewebe umschlossenen, in säurebeständigem Material befindlichem pergamentiertem Filtrierpapier.

Ein besonders für das Chlor-Alkaliverfahren nach dem Horizontalprinzip geeignetes Diaphragma erhält man durch Pressen und Abbindenlassen eines innigen Gemenges von Zementpulver, Cellulose und Wasser. Die Platten sind um so schmiegsamer, weicher und poröser je mehr Cellulose sie enthalten, sie sind billiger als die Asbest-Schwerspatplatten, einfach herstellbar und enthalten ein Rohmaterial, das einfacher zu beschaffen ist, als die für denselben Zweck vorgeschlagenen Kuhhaare oder Wollfasern. **(D. R. P. 307 471.)**

Über Filterkörper aus Fäden, die z. B. auf der Karde und auf der Spinnmaschine durch Parallellegen oder loses, leichtes Drehen von Fasern gebildet sind, wobei man Zylinderkörper wickelt, die eine sehr große Filterfläche bieten, siehe **D. R. P. 260 611.**

Zum Ersatz der Filterstoffe aus Hanf oder Jute bedient man sich als Filtermaterial eines aus Papiergarn gewebten, in zwei oder mehreren miteinander verbundenen Schichten, evtl. mit eingelegtem Papierstoff oder Cellulosematerial bestehenden Gewebes. **(D. R. P. 291 519.)**

Eine für Brauereizwecke besonders geeignete Filtermasse besteht aus Baumwolle, Leinen, Jute, Cellulose oder Wollfaser, manchmal auch mit Asbestzusatz, am besten aus Baumwolle allein mit weniger als 10% Feuchtigkeits- und höchstens 1% Aschegehalt. Diese Masse darf keine in Wasser oder Alkohol löslichen Stoffe enthalten, darf diesen Flüssigkeiten keinen Geruch verleihen und muß in kochendem Wasser zu einer flockigen gleichmäßigen, knotenfreien Masse zerfallen, die bei richtig geleiteter Wäsche mit höchstens 75° warmem Wasser auch homogen bleibt. **(W. A. J. Foster, J. Soc. Chem. Ind. 1916, 1170.)**

44. Faserstoffkohle-, Eiweiß-, Klebstoff-, Seife-Dialysiermembranen, deren Glättung und Reinigung.

Die Filtermaterialien aus Kohlen und anderen Stoffen beschreibt **Daude in Zeitschr. f. Zuckerind. 1921, 13.** — S. auch „Entfärbungskohle“ **Bd. III [591].**

Zur Herstellung eines Filterstoffes aus Fasermaterial und Kohle legt man nach **D. R. P. 268 881** Barchent mit der Faserseite nach oben in ein Kochgefäß und kocht den Stoff mit einem Gemenge von 30 g Knochenkohle, 50 g Alkohol und 200 ccm Wasser pro Quadratmeter während 5 Minuten. Der Stoff wird dann halb getrocknet, zwischen heißen Walzen völlig getrocknet, und auf einem Sieb, mit dem Kohlenniederschlag nach oben, mit einem dünnflüssigen Brei von 50 g Knochenkohle, 15 g Asbest und 10 g Cellulose in 1 l Wasser übergossen. Der Stoff wird dann getrocknet und gepreßt.

Zur Herstellung von Filter- und Diaphragmenmaterial verkohlt man Pflanzenfasern während genügend langer Zeit z. B. einige Tage und bei bestimmter Temperatur (200—250°) oder kürzere Zeit bei 300—350°, jedenfalls nur so weit, daß sie in der Struktur und in ihren mechanischen Eigenschaften möglichst wenig verändert und gegen den Einfluß von Säuren widerstandsfähig werden. Das so erhaltene, in der Zugfestigkeit allerdings auf den siebzigsten Teil herabgesetzte Material kann dann zur Reinigung von Röstgasen oder auch zur Filtration chemisch wirksamer Flüssigkeiten und für elektrolytische Zwecke Verwendung finden. **(D. R. P. 275 662.)**

Auch eine Lösung von 1 Tl. Blutalbumin in 2 Tl. 30° warmem Wasser gibt auf geölte Glasplatten ausgegossen nach der Koagulation in der Wärme Albuminplatten, die sich als Diaphragmen zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloriden eignen. Man kann auch Papier ein- oder beiderseitig mit Albumin überziehen, dieses koagulieren und so verstärkte Platten erhalten. **(D. R. P. 63 116.)**

Zur Herstellung gasdichter Membranen behandelt man Mikroorganismenhäute mit einem Gemenge von Öl oder einer Öl-Eiweißemulsion und Glycerin oder Seife und überstreicht die vor der Ölbehandlung einem Mercerisierungsprozeß unterworfenen Häute nach dem Trocknen der Ölschicht mit Firnis. Die Dicke der erhaltenen Membranen läßt sich abändern, wenn man die Wachstumszeiten der Kulturen verlängert oder mehrere Membranen aufeinanderklebt; durch Kombination mit Geweben wird ihre Haltbarkeit erhöht. **(D. R. P. 287 926.)** S. auch „Kunstleder“ **Bd. II [433].**

Haltbare Diaphragmenplatten kann man auch durch Formen, Trocknen und kräftige Sonnenbelichtung einer Masse aus Leim mit 15—20% Kaliumbichromat, wenig Wasser und Asbestfasern erhalten. Ebenso kann man auch Asbestpapier mit dem Bichromatleim imprägnieren und diese Platten belichten bzw. statt der Belichtung eine Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron folgen lassen. **(D. R. P. 71 378.)**

Oder man überzieht zur Herstellung von Dialysiermembranen Metalldrahtgeflechte oder Gewebe, gelochte Bleche, unglasierten Ton, Filtrierpapierhülsen, Fischblasen oder andere geeignete Träger mit Norginlösung, **Bd. II [510]**, der man gegebenenfalls wasserunlösliche, die Dialysierwirkung nicht beeinträchtigende Stoffe (Bariumsulfat, Talkum, Kieselgur) zusetzt, worauf die Schicht gehärtet wird. Es ist so möglich, Membranen von verschiedener Durchlässigkeit herzustellen und mit ihnen Körper von verschiedener Molekelgröße voneinander zu trennen. **(D. R. P. 269 115.)**

Zur Herstellung von Dialysiermembranen bereitet man Lösungen von Konyaku, d. s. Produkte der Conophallus-, Colocasia- und ähnlicher Pflanzenarten, denen man, um besonders elastische Dialysierkörper zu erhalten, Öl zusetzt, ferner zur Erhöhung der Festigkeit indifferente Körper (Bariumsulfat, Talkum, Kieselgur), die man evtl. beim Fixieren selbst oder durch Nachbehandlung innerhalb der Membranen ausfällt. Um die Membranen in Wasser unlöslich zu machen, behandelt man sie kalt oder warm mit Alkalien, Alkalicarbonaten, basischen Salzen oder alkalisch wirkenden Salzen nach. **(D. R. P. 274 963.)**

Über besondere, in der Dicke und Porenweite beliebig veränderbare Membranfilter, mit deren Hilfe man Trübungen in alkoholischen Getränken zurückhalten und kolloidale Lösungen von Casein oder Gummiarabicum klar filtrieren kann und ihre Herstellung durch Eintrocknen kompliziert zusammengesetzter Lösungen gewisser Kolloide berichten **R. Zsigmondy** und **B. Bachmann, Journ. f. prakt. Chem. 1918, 119.**

Auch Diaphragmen aus Seife mit einem unterstützenden Gerüst von Glaswolle, Asbest oder anderen, von den auftretenden Zersetzungsprodukten der Elektrolyse nicht angreifbaren Materialien wurden vorgeschlagen. (**D. R. P. 79 258.**)

Zur Reinigung der porösen, bakteriologischen Zwecken dienenden Filter bringt man sie nach **M. F. Grent** in eine 10—15proz. Chlorkalklösung, behandelt dann in einem Salzsäurebad und wäscht die Filter schließlich mit frischem Wasser. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 440.**)

Zur dauernden Glättung von Membranfiltern behandelt man die feuchten Filterscheiben kurze Zeit mit heißem Wasser oder mit Wasserdampf von höchsten 120° und kann sie dann trocknen, ohne daß sie sich physikalisch verändern. (**D. R. P. 323 185.**)

Galvanostegie, Galvanoplastik und Kontaktmetallisierung.

Galvanostegie.

45. Literatur und Allgemeines über galvanische Metallniederschläge auf Metallen.

Steinach, H. und G. Buchner, Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung. 3. Aufl. Berlin 1911. — Langbein, G., Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge (Galvanostegie und Galvanoplastik) mit Berücksichtigung der Kontaktgalvanisierungen, Eintauchverfahren, des Färbens der Metalle, sowie der Schleif- und Poliermethoden. Leipzig 1906. — Krause, Galvanotechnik (Galvanostegie und Galvanoplastik). Hannover 1908. — Pfannhauser, W., Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolierung. 1900. — Hartmann, F., Das Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Verstählen und das Überziehen von Metallen mit anderen Metallen überhaupt. Wien 1913. — Buchner, G., Elektrolytische Metallabscheidungen. Berlin 1913. — Schlötter, M., Galvanostegie, I. Teil. Über elektrolytische Metallniederschläge. Halle a. S. 1910. — Weiß, J., Die Galvanoplastik. Wien und Leipzig 1909. — Pfannhauser, W., Die elektrolytischen Metallniederschläge. Berlin 1922. — Langbein und Frießner, Galvanoplastik und Galvanostegie, Leipzig 1904. — Pfannhauser, W., Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege (Elektrogravüre). Halle a. S. 1903. — Die älteren Werke (vor 1900) von Stockmeier (Halle 1899), Binder (Wien 1896), Taucher (Stuttgart 1892), Japing, Roseleur, v. Kreß, Seelhorst seien nur erwähnt. Vgl. die Literaturangaben bei den einzelnen Metallen.

Zahlreiche heute noch verwendbare Vorschriften und Fingerzeige zur Ausführung galvanotechnischer Verfahren enthält die Abhandlung von **R. P. Herrmann** in **Sitz.-Ber. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes 1883, 199.** Vgl. **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1914, 295:** Preßgußmetallisierung.

G. B. Hogaboom bespricht in **Chem.-Ztg. 1911, 633** einige wichtige ungelöste Fragen der Elektroplattierungsindustrie, so unter anderen jene der Herstellung einer alkalischen Substanz als Ersatz für Cyankalium, der Auffindung eines Ätzverfahrens für Stahl, bei dem der Gelatineüberzug nicht zerstört wird, der Herstellung einer sauren Messinglösung usw.

W. D. Bancroft berichtet in **Chem.-Ztg. 1913, 333** über galvanische Metallniederschläge.

Über elektrolytische, sog. galvanische Metallüberzüge mit Zink, Blei, Kobalt und Cadmium als Kriegsersatz für Kupfer, Messing, Nickel und Zinn, siehe **G. Buchner, Chem. Techn. Industr. 1916, Nr. 3, 2.**

Über die Ausführung von Elektrolysen bei direktem Anschluß an eine Gleichstromlichtanlage, siehe **H. Weidmann, Metallurgie 1908, 502.**

Die Anordnung beweglicher Anoden für elektrolytische oder galvanoplastische Bäder ist in **D. R. P. 255 365** beschrieben. Vgl. die Vorrichtung zum Galvanisieren von Gegenständen nach **D. R. P. 289 033** und die Elektrodenbauart für filterpressenartig konstruierte Elektrolysierapparate nach **D. R. P. 254 764.**

Verfahren und Einrichtungen für elektrolytische Oxydations- und Reduktionsreaktionen mit hohlen, durchbrochenen und ineinanderliegenden Elektroden, von denen die innere in äußerst schnelle Umdrehung versetzt wird, um den Elektrolyten vermöge der Fliegkraft durch beide Elektroden hindurch zu treiben, ferner Verfahren zur Elektrolyse von Flüssigkeiten mit bewegtem Elektrolyten bzw. schrägstehenden, doppelpoligen Elektroden sind in **D. R. P. 257 559, 259 151** und **266 191** beschrieben.

Eine Vorrichtung zur Elektrolyse wässeriger Flüssigkeiten mit senkrecht angeordneten Elektroden ohne Diaphragma ist in **D. R. P. 325 153** beschrieben.

Eine Vorrichtung zur Elektrolyse von Metallsalzlösungen, bei der Anoden- und Kathodenraum durch eine Schicht losen körnigen Materiales getrennt sind, ist im **Norw. P. 30 995** beschrieben.

1791 entdeckte **Galvani** die Wirkung des elektrischen Kontaktstromes, **Volta** erkannte sein Entstehen an der Berührungsstelle zweier verschiedener Metalle; schon 1805 vergoldete **Brugnatelli** silberne Medaillen auf galvanischem Wege und von 1838 an, als **Jacoby** zum ersten Male galvanoplastische Kopien herstellte, begann die rasche Entwicklung der Galvanostegie und Galvanoplastik, d. h. der Erzeugung metallischer zusammenhängender Niederschläge auf elektrischen Leitern und Nichtleitern.

Zu den Leitern gehören vor allem die Metalle, auch Wasser, Salzlösungen, Kohle, Erde usw. zu den Nichtleitern die Metalloide, wie Schwefel, dann auch Harze, Kautschuk, Edelsteine usw. Die Leiter teilt man ein in Leiter erster Klasse, die Metalle, die durch den elektrischen Strom keine stoffliche Veränderung erleiden, und in Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyte, z. B. die Auflösungen der Metallsalze, die durch den elektrischen Strom chemisch zersetzt werden, welchen Vorgang man Elektrolyse nennt. Bei der Elektrolyse bezeichnet man das Ende des den Strom herbeiführenden Mittels, an dem der Strom in den Elektrolyten eintritt, als positive Elektrode oder Anode, das Ende, an dem der Strom austritt, als negative Elektrode oder Kathode. Die Zersetzungsprodukte, die aus dem Elektrolyten durch den elektrischen Strom entstehen, sind die Ionen, dabei heißen die Ionen, die sich an der Kathode sammeln, Kationen, z. B. die Metalle, diejenigen, die sich an der Anode absetzten Anionen, z. B. Chlor.

Wird die Elektrolyse zur Metallfärbung benutzt, so kann man eine kathodische und eine anodische Färbung unterscheiden, je nachdem ob der zu färbende Metallgegenstand als Kathode oder Anode im Elektrolyten verwendet ist. Bei der anodischen Färbung des Kupfers, z. B. in kohlensaurer Lösung, wird das Kupfer, je nach der Dauer der Elektrolyse, entweder durch den an der Anode abgeschiedenen Sauerstoff oxydiert oder durch die Kohlensäure patiniert. Kathodische Färbung dagegen liegt vor, z. B. bei Vernicklung, Versilberung usw., denn dann wird der zu überziehende Gegenstand als negative Elektrode benutzt, auf der sich die Kationen der Metalle niederschlagen.

Die galvanostegischen und galvanoplastischen Arbeiten zur Erzielung von Überzügen auf nicht leitenden Grundlagen sind demnach kathodische Vorgänge, während bei den Ätzarbeiten, bei der Elektrogravüre und beim Beizen des Eisens anodische Prozesse vorliegen.

Es ist nicht unumgänglich nötig, wenn auch in der Praxis allgemein üblich, daß man zur galvanischen Metallisierung Lösungen der Metallsalze verwendet. So ist z. B. ein Galvanoplattierverfahren dadurch gekennzeichnet, daß man Metallpulver im Elektrolyten schwebend erhält und durch Anwendung starker Ströme, die zur Erzeugung glänzender Niederschläge zeitweilig erheblich über die normale Stromdichte gesteigert werden, das Metall auf den zu plattierenden, als Kathode dienenden Flächen niederschlägt. **(D. R. P. 79 447.)**

Die praktische Grundlage der Galvanostegie ist durch das feste Haften des Metallniederschlages auf dem Unterlagsmetall gegeben.

Die Haftintensität zwischen elektrolytischem Metallniederschlag und Unterlagsmetall wird durch dessen Härte und Oberflächenbeschaffenheit ebenso beeinflußt, wie durch die Struktur des Niederschlages. Bei dieser ist von maßgebender Bedeutung die Menge des beim Galvanisieren oder Beizen, z. B. des Eisens, in sauerem Bade okkludierten Wasserstoffes, da dieser die Haftfestigkeit, besonders bei Vernicklungen, stark verringert. Nach **M. Schlötter** wird die Bildung einer Legierung aus Grundmetall und Niederschlag, also das feste Haften des letzteren auf dem ersteren, durch die gleichen Faktoren befördert, die auch eine Erhöhung der Adhäsion begünstigen. **(Chem.-Ztg. 38, 289.)**

In **Elektrochem. Zeitschr. 18, 24 ff.** teilt **H. Krause** in einer Folge von Artikeln verschiedene Beobachtungen aus der Praxis mit, die sich besonders auf Fehler beziehen, die häufig auf dem Gebiete der galvanischen Metallverzierung und Metallfärbung gemacht werden. Es finden sich wertvolle Hinweise auf die Zusammensetzung der galvanischen Bäder, der Färbe- und Anreibeflüssigkeiten, so daß jedem, der in diesem Zweig der Metallbearbeitung Schwierigkeiten findet, die Lektüre dieser Aufsätze empfohlen werden kann. Es sei besonders hervorgehoben, daß die Kenntnis der Vorschriften allein, hier in noch geringerem Maße als auf anderen Gebieten der chemischen Technologie, genügt, um die Verfahren auch ausüben zu können; es empfiehlt sich in jedem Falle, ehe man an Versuche geht, die einschlägige Literatur genau zu studieren, da nicht nur die Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen, sondern auch die Stromstärke, der Konzentrationsgrad der Flüssigkeiten usw. entscheidend für die Gleichmäßigkeit des Niederschlages und seine Haltbarkeit sind. Wegen aller nichtchemischen Fragen (Art der zu wählenden Stromquelle, Anordnung der Wannen usw.) sei daher auf die eingangs zitierten Werke verwiesen.

In **Met. Ind. 17, 269** findet sich eine Zusammenstellung von Tabellen, aus welchen man die für eine bestimmte Dicke der elektrolytischen Metallabscheidung (z. B. Kobalt-Nickel) erforderliche Zeit entnehmen kann.

46. Chemische und elektrolytische Reinigung und Entfettung der Ware.

Das Dekapieren und Reinigen der Metalle vor dem galvanischen Prozeß ist in **Elektrochem. Zeitschr. 1912, 147** beschrieben.

Jede chemische, vor allem aber die elektrolytische Oberflächenbehandlung der Metalle muß durch eine gründliche Reinigung vorbereitet werden. Die Färbung oder die aufgetragene Metallschicht wird nur dann gleichmäßig, fleckenlos, haltbar und unlösbar mit der Unterlage verbunden,

wenn diese vor dem Prozeß vollkommen frei von Schmutz, Fett und Oxyd war, denn an unreinen Stellen haftet der galvanisch erzeugte Niederschlag nicht oder die chemischen Mittel wirken nicht ein, das Metall bleibt dort also ungefärbt bzw. der Metallniederschlag blättert ab. Die Reinigung muß der Behandlung unmittelbar vorhergehen, damit die Metalloberfläche nicht wieder durch Staub oder die Berührung der Hände beschmutzt wird.

Zuerst erfolgt eine mechanische Reinigung. Mit Bürsten aus Haarborsten, Stahl oder Messingdraht, mit Sand, Schmirgel, Kalk, Wasser usw. werden die Gegenstände mit der Hand oder durch Maschinen bearbeitet. Dann werden sie entweder poliert oder mattiert, je nachdem ob die Farbe nach Beendigung des Prozesses glänzend oder matt erscheinen soll.

Die chemischen Reinigungsmittel lösen Fette und Oxyde. Da die Gegenstände nach der chemischen Behandlung nicht wieder berührt werden dürfen, um sie nicht von neuem zu verunreinigen, müssen sie vorher mit passenden Handhaben, etwa Drähten, versehen werden. Als fettlösende Mittel dienen Benzin, Äther, Tetrakohlenstoff, Kerosen usw., in die das Metall des öfteren eingetaucht wird. Dadurch werden zwar die zu entfernenden Stoffe schnell aufgelöst, aber die Metalloberfläche wird nicht so vollkommen gereinigt, daß die Gegenstände ohne weiteres plattiert werden könnten. Mittel, die sich mit den zu beseitigenden Stoffen emulgieren, wie beispielsweise die Seifen oder Verbindungen von Seifen mit verschiedenen Chemikalien, müssen heiß verwendet werden, sie reinigen langsamer als die zuerst genannten Lösungsstoffe, doch ist die Reinigung in den meisten Fällen so vollkommen, daß die Gegenstände direkt plattiert werden können. Weiter verwendet man alkalische Laugen, die in heißem Zustande das Fett vollkommen entfernen, oder Säuren, die Oxydschichten lösen und so das blanke Metall freilegen, allerdings geschieht dies bei empfindlichen Waren auf Kosten der Politur oder Glätte der Metalloberfläche. So dürfen z. B. Zinn, Zink, Blei und Britannia nicht mit Ätznatron, sondern nur mit Soda oder Pottasche behandelt werden und auch dann nur kurze Zeit.

In neuerer Zeit werden die Metalle vielfach auf elektrolytischem Wege gereinigt. Man hängt die zu reinigenden Gegenstände als Anode in ein schwaches Säurebad (verdünnte Salz- oder Schwefelsäure), als Kathode verwendet man ein Metallblech aus Kupfer oder Messing und läßt den Strom durchgehen. Zur Entfernung des Fettes bringt man das zu säubernde Metall als Kathode in ein basisches Bad. Damit die unverseifbaren Fettstoffe eine dünnflüssige und leicht abschwimmende Schicht bilden, arbeitet man zweckmäßig zwischen 85 und 100°, am besten in Elektrolyten, die Pottasche, Soda oder Cyankalium enthalten. Dabei ist die Wirkung nicht nur eine chemische, also eine Verseifung der Fettstoffe, sondern auch eine mechanische, die als Folge der explosionsartigen Entwicklung kleinster Wasserstoffbläschen, die die Fettschicht mit sich reißen, aufzufassen ist.

Nach der Reinigung werden die Metallgegenstände in viel reinem Wasser, am besten Regenwasser, abgespült. Näheres in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 144;** vgl. **A. Barth, Chem.-Ztg. 1911, 356.**

Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von Blechen durch elektrolytische Bäder, insbesondere für Reinigungs- und Metallniederschlagsarbeit, sind in **D. R. P. 324 473** beschrieben.

Eine Metallreinigungs- und Entfettungsanlage, die aus einem dampfdicht schließenden Waschgefäß besteht, das das Benzin, Benzol oder ähnliche Flüssigkeiten aufnimmt, ist in **D. R. P. 331 001** und **331 535** beschrieben.

Die nach **D. R. P. 92132** zum Galvanisieren verwendeten elektrolytischen Lösungen mit Zusatz von milchsaurem Ammon lassen sich nach **D. R. P. 92560** auch zum Beizen, später zu galvanisierender Metallgegenstände benützen.

Nach **D. R. P. 206196** wird ein Entfettungsbad für metallische, zu galvanisierende Gegenstände hergestellt durch halbstündiges Kochen einer wässrigen Lösung bzw. Suspension von Ätzkali, Ätznatron, gelöschtem Kalk, Cyankalium und feinem Sägemehl.

Nach **D. R. P. 257 990** reinigt und entfettet man Metall-, namentlich Schmuckgegenstände in alkalischen, wasserstoffsuperoxydhaltigen Laugen. Nach **Zusatz 261984** verwendet man statt des Wasserstoffsuperoxyds Metallsuperoxyde, z. B. eine Lösung von 10 kg Natriumsuperoxyd, das man mit 30 kg Eis gelöscht hat, in 100 l Wasser, entfettet in dieser Lösung die Gegenstände unter Mitverwendung mechanischer Reinigungsmittel und spült sie nach Aufhören des Schäumens gründlich ab. Durch die an der Oberfläche des Metalles stattfindende Sauerstoffentwicklung werden mechanisch alle Schmutzteilchen entfernt und manche Verunreinigungen löslich gemacht, so daß eine gleichmäßige Einwirkung der Lauge auf das Metall stattfinden kann.

Zum Abbeizen von Metallgegenständen bestreicht man sie mit heißem Wasserglas und kühlt den Silicatüberzug ab, der sich dann leicht entfernen läßt. **(D. R. P. 267 567.)**

Nach **D. R. P. 221 090** entfettet und reinigt man polierte Metallwaren durch Aufspritzen heißer, völlig klarer Lösungen von Seife, Ätzalkalien, Soda usw., jedoch mit Ausschluß von Kalkmilch, da deren feste Bestandteile die Ware mechanisch ungünstig beeinflussen würden. Das Aufspritzen muß unter geringem Druck erfolgen, um die Politur der Ware zu schonen. Nach einer Zusatzpatent-Anmeldung wickelt man die zu reinigenden Gegenstände in Tücher aus Jute oder Leinen, wobei während der Bewegung der Gegenstände in der Trommel die Reibung an den Geweben die Reinigung befördert und gleichzeitig die Gegenstände gegen Beschädigung durch die Reibung aufeinander geschützt werden. **(D. R. P. Anm. S. 31 364. Kl. 48 a.)**

Nach **D. R. P. 112 185** arbeitet man mit Kalkmilch unter hohem Spritzdruck.

Zur Reinigung elektrolytisch zu überziehender Metalle hängt man die Gegenstände als Anoden in eine verdünnte Säurelösung, wobei, um die Lösung möglichst sauer zu erhalten, noch unlösliche Anoden aus Kohle angeordnet werden, an denen sich während des Betriebes freie Säuren entwickeln. **(D. R. P. 74 402.)**

Zum elektrolytischen Entfetten von Metallgegenständen hängt man sie nach **D. R. P. 121 674** als Kathode in ein Bad von 5 kg Pottasche in 50 l Wasser und elektrolysiert kräftig mit Verwendung einer Kohlenanode während 5—10 Minuten. Zweckmäßig werden die Gegenstände nachträglich noch mechanisch in einer warmen Sodalösung bearbeitet.

Zur Entfettung von Gegenständen, die einen galvanischen Überzug erhalten sollen, werden sie, nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 204,** als Kathode in ein Ätzalkalibad gebracht, dem man von Zeit zu Zeit etwas Cyankalium zufügt. (10 l Wasser, 450 g Ätzkali, 350 g Cyankalium.) Man elektrolysiert mit 4—8 Volt Spannung bei nahezu Siedetemperatur. Das an der Kathode auftretende Alkali verseift die Fette, während der zugleich sich entwickelnde Wasserstoff die verseiften Fette mechanisch losreißt und sie an die Oberfläche des Bades treibt. Das Cyankalium reduziert einen Teil des an der Anode entwickelten Sauerstoffes, so daß dieser nicht oxydierend wirken kann. Nach **D. R. P. 200 648** erhält die konz. alkalische cyankaliumhaltige Lösung zweckmäßig einen Zusatz von Alkalisulfiten, -bisulfiten oder -thiosulfaten.

Oder man führt die Drähte, Bänder, Bleche usw. als Anode kontinuierlich durch eine alkalische oder neutrale Lösung eines Elektrolyten hindurch, wobei große Geschwindigkeit und eine Stromdichte von über 30 Amp. pro qcm angewendet werden. **(Elektrochem. Z. 1917, 164.)**

Oder man bringt die vor der Galvanisierung und Emaillierung zu beizenden Metallgegenstände in einen Elektrolyten aus Kochsalz oder Magnesiumsulfat, durch den Wechselstrom hindurchgeschickt wird. Es ist zu beachten, daß die Gegenstände nicht mit den Elektroden in Berührung kommen dürfen. **(A. P. 1 109 338.)**

Zum gleichzeitigen Reinigen und Elektroplattieren von Metallen (außer Aluminium) verwendet man ein 80° warmes Bad, bestehend aus 3,8 l Wasser, 170 g Ätznatron, 170 g calc. Soda, 28 g kieselsaurem Natrium (Wasserglas), 7 g kieselsaurem Aluminium, 28 g Natriumcyanid, 28 g Kupfercyanid (70% Metall, 30% Cyan). — Die Spannung soll beim Plattieren von Eisen und Stahl 6, bei anderen Metallen 4—5 Volt betragen. Bei schnell herzustellenden Überzügen können als Stromstärke 25 Amp. pro engl. Quadratfuß oder mehr gewählt werden. — Bei der in einem eisernen Bottich hergestellten Badflüssigkeit kommt Gleichstrom zur Anwendung. Der Bottich wird direkt mit dem positiven Pol verbunden. Die aus dem niederzuschlagenden Metalle bestehenden Anoden sind direkt mit dem Elektrisierbottich in leitende Verbindung zu bringen. Der negative Pol muß vom Bottich isoliert werden und der negative Strom kann direkt oder über einen Widerstand, der einen Strom von großer Stromdichte und geringem Widerstand hindurchgehen läßt, zugeführt werden. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 102, 124.)**

Durch abwechselndes Elektrolysieren des Eisens als Kathode und Anode in einem sauern Kupfervitriol enthaltendem Bade kann man die Stücke nach **E. P. 162 391** rasch und sicher dekapieren.

Über Reinigung von Metallen durch elektrische Erhitzung im Lichtbogen siehe **D. R. P. 201 017.**

Vgl. das Kapitel „Eisenbeizen" **[128].**

47. Badbereitung, Zusätze, Elektrolytpräparate.

Das Lösungsmittel für die Chemikalien der galvanischen Bäder ist destilliertes Wasser. Die Bäder selbst sind je nach dem Zwecke, dem sie dienen, sauer, alkalisch, neutral oder cyanalkalisch.

Über die Verwendung von Cyankali bzw. Cyannatrium für galvanische Bäder, siehe **C. F. Burgeß** und **L. F. Richardson, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 211.**

Das galvanische Bad muß den Strom gut leiten, muß das Metall oder die Stoffe, die die Färbung erzeugen sollen, in reichlicher Menge gleichmäßig und rein abscheiden, muß haltbar sein, d. h. der Einwirkung von Luft und Licht möglichste lange widerstehen und darf nicht schon ohne Strom durch die eingetauchten Metalle zersetzt werden (Kontaktverfahren). Bedingung dafür ist vollkommene Reinheit des Bades, zu dessen Herstellung also nur ganz reine Chemikalien verwendet werden dürfen. Enthält z. B. das benutzte Cyankalium Schwefelcyanid oder ein Bad zum Vernickeln zink- oder kupferhaltiges Nickel, so treten bei dem galvanischen Prozeß natürlich starke Störungen auf. Auch während der Verwendung des Bades muß auf peinlichste Sauberkeit gehalten und von Zeit zu Zeit muß geprüft werden, ob noch die richtige Zusammensetzung vorhanden ist. Aus zu konzentrierten Elektrolyten scheiden sich Krystalle ab, die sich am Metallgegenstand absetzen, aus zu verdünnten Bädern erfolgt die Metallfällung zu langsam und wird leicht schwammig.

Über ein Verfahren zur Reinigung von Elektrolyten durch Schichtung der Lösung siehe **A. P. 1 148 798.**

Eine ständige Bewegung des Bades empfiehlt sich, wenn der Prozeß sehr lange dauert, z. B. beim Versilbern, beim Abscheiden starker Kupferschichten aus saurem Bade, da sonst an gewissen Stellen eine Verarmung an Metall in der Lösung eintritt. Die Temperatur der Bäder

soll etwa 18—20° C sein, wenn sie nicht in Spezialfällen heiß zu verwenden sind. Die Gefäße sind je nach der Beschaffenheit des Elektrolyten aus Holz, Steingut, emailliertem Eisen oder aus Ziegeln aufgebaut und mit Zement verputzt. Bei der kathodischen Färbung muß die Anode aus dem Metall bestehen, das an der Kathode niedergeschlagen werden soll, und zwar aus reinem Metall. Diese Anode ist dann im Elektrolyten löslich und das durch die Elektrolyte verbrauchte Metall wird dadurch automatisch wieder ersetzt.

Außer von der Beschaffenheit des Bades hängt das gute Gelingen der Galvanisation von der richtigen Stärke und Spannung des elektrischen Stromes und von der Dauer des Prozesses ab.

Die Dichte und Kohäsion der elektrolytisch gefällten Kupfer-, Blei- und Silberniederschläge wird durch gewisse Zusatzmittel, die empirisch festgestellt wurden, wesentlich erhöht. So arbeitet man z. B. bei der Elektrolyse von Kupfersulfat mit Benzoesäure, Eichenholzteer und Hydroxylamin oder 10 g Leim für 1 l Badflüssigkeit. Für Bleifluorsilicat mit Gelatine, Leim, Pyrogallol, Resorcin, Saligenin, o-Aminophenol oder Hydrochinon. Für Bleinitrat mit Pyrogallol oder Hydrochinon. Für Silber Cyankalium mit Schwefelkohlenstoff, den man ebenso wie Gelatine oder Gummiarabicum auch dem Silbermethylsulfatelektrolyten zusetzen kann. Für Silbernitrat genügen auf 5—10 000 Tl. des Elektrolyten 1 Tl. Leim oder Gelatine. Die geeignetsten Zusatzmittel sind für die genannten Metalle nach Untersuchungen von **R. P. Jarvis** und **E. F. Kern** die Verbindungen der Phenolreihe, deren Wirksamkeit mit der Anzahl der Hydroxylgruppen wächst. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 981.**)

Wie erwähnt, wurden diese Zusatzmittel auf rein empirischem Wege gewonnen und man weiß nur, daß mit der Größe des Molekulargewichtes und der steigenden Zahl der Hydroxyl- und Aminoradikale auch die Wirksamkeit der organischen Substanz in Hinsicht auf die Erzielung dichter, wenig krystallinischer Metallniederschläge wächst.

Nach **D. R. P. 77 905** fügt man dem Bade Gerb- oder Gallussäurelösung zu, bzw. ersetzt sie nach dem Zusatzpatent durch eine durch Einkochen verdickte Mischung einer das Metall angreifenden Säure mit einer Gerb- oder Gallussäurelösung. **(D. R. P. 79 804.)**

Nach **D. R. P. 104 111** löst man zur Herstellung elektrolytischer Bäder die Metallsalze statt in Wasser in reinem Glycerin oder, falls dies nicht möglich wäre, in anderen Lösungsmitteln (Alkalien, Säuren oder Alkohol) und vermengt diese Lösungen dann mit Glycerin. Der Glycerinzusatz hat den Zweck, Stromverluste, die durch Depolarisationswirkungen an den Elektroden hervorgerufen werden, zu vermeiden.

In **D. R. P. 254 820** wird empfohlen, dem Elektrolyten für Metallüberzüge eine Lösung von Natriumglyceroborbenzoat, hergestellt aus gleichen Teilen Natriumboroglycerid und Natriumborobenzoat, zuzusetzen.

Nach **D. R. P. 113 453** können Metalle auf elektrochemischem Wege gefärbt bzw. metallisiert werden, bei Anwendung eines gelatinösen, erstarrten Elektrolyten, der aus einer Metallsalzlösung und Leim, Gelatine od. dgl. besteht. Der Gegenstand dient als Anode und erhält seine Färbung durch die an der Anode gebildeten Gase, die durch den gelatinösen Elektrolyten verhindert werden, zu entweichen; es bilden sich so unlösliche Verbindungen, die noch während des Entstehens durch die dem Elektrolyten beigegebenen Reagenzien in andere übergeführt werden, so daß der Gegenstand eine charakteristische Färbung erhält.

Zur Verdickung des Elektrolyten galvanischer Elemente verwendet man z. B. Gips oder ein anderes Erstarrungsprodukt, dem man das Gerinnen verzögernde Stoffe wie Eibischextrakt und zugleich z. B. Infusorienerde zusetzt, die der Entmischung der Masse vorbeugen, so daß nach dem schließlichen Erstarren des Gipses ein poröses Skelett zurückbleibt, das große Flüssigkeitsmengen aufsaugt. Nach **D. R. P. 324 587** eignet sich etwa eine Mischung von 10 Tl. Infusorienerde und 25 Tl. langsam erhärtende Gipsmasse auf je 100 Tl. Elektrolyt.

Über die Verwendung von Süßholzextrakt zur Erzeugung glänzender, tief blauschwarzer Nickelüberzüge, ferner über die galvanische Verzinkung ebenfalls unter Zusatz von Glykosiden nach den Angaben von **A. Classen,** schließlich über die Dunklerfärbung der Niederschläge, die man durch eine starke Verminderung der ursprünglichen Normalabscheidungsspannung von 3 Volt auf 0,25 Volt erzielt, siehe **D. R. P. 183 972** und **Elektrochem. Z. 1917, 163.**

Nach **D. R. P. 210 552** ist es zweckmäßig, zur Erzeugung festhaftender und glänzender Metallniederschläge dem elektrolytischen Bade außer den Zuckerarten auch noch einen Gärungserreger, beispielsweise in Gestalt von Hefe, zuzusetzen.

Nach **A. P. 1 380 142** setzt man dem galvanischen Metallisierungsbade geringe Mengen Sulfitablauge zu.

Nach **F. P. 449 822** versetzt man Metallsalzlösungen oder deren Gemische (Cyanide der schweren Metalle oder Chloride der Edelmetalle, Doppelsulfate von Nickel und Zink usw.) zur Herstellung von Elektrolyten, zuerst mit Magnesiumborocitrat, erwärmt dann, fügt in der Kälte 15% eines Gemisches von 1 Mol. Traubenzucker und 3 Mol. Citronensäure oder 2 Mol. Weinsäure zu und verwendet die Lösungen direkt zur Herstellung galvanischer Niederschläge. Es müssen jedoch solche Metallsalzlösungen vermieden werden, die mit Magnesiumborcitrat einen unlöslichen Niederschlag geben. **(Elektrotechn. Z. 1917, 164.)**

Zur Herstellung dichter, zäher und gleichmäßiger Metallniederschläge verwendet man nach **D. R. P. 134 736** die ätherschwefelsaure Lösung des niederzuschlagenden Metalles als Elektrolyten. Vgl. **D. R. P. 132 228:** Zusatz von Salzen der Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe zum Elektrolyten.

Zur Verbesserung galvanischer Niederschläge setzt man der Kaliumcyanidlösung die fünffache Menge gleichstarker Bisulfitlösung zu, wodurch die Fällung basischer Salze verhindert, zugleich aber ein Teil des freien Cyanides neutralisiert wird. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 517.**)

Zur Herstellung eines in wässeriger Lösung direkt gebrauchsfertigen Elektrolyten behandelt man das Cyankaliumdoppelsalz des niederzuschlagenden Metalles mit schwefliger Säure. **(D. R. P. 105 299.)**

Zur Darstellung von Elektrolyten für die elektrolytische Abscheidung von Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Antimon, Eisen oder Zinn scheidet man aus der betreffenden Salzlösung durch passende Agentien schwerlösliche Niederschläge ab, bringt diese dann durch ein zweites Agens wieder in Lösung, und versetzt diese zur Bereitung des Bades mit Ammonium-, Kalium- oder Natriumsalicylat. So dienen z. B. als Fällungs- bzw. Lösungsmittel für Kobalt: Natriumhypochlorit (oder -hypobromit) und Kaliumcyanid; für Nickel: bromsaures Kali und Cyankali; für Kupfer: Ammoniumsulfid und Cyankali; für Zink: Natriumphosphat und Alkalien oder Säuren; für Blei: Schwefelsäure und Ammoniumtartrat (oder -acetat); für Antimon: Wasser und eine organische Säure (oder Cyankalium); für Eisen: Kaliumferrocyanid und Oxalsäure mit Kalium- oder Ammoniumoxalat; für Zinn: Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid oder Ätzkali oder Kaliumbromat und Kaliumcyanid. **(E. P. 9957/1915.)**

48. Dichte, glänzende, rostfreie, glatte Metallüberzüge. Lokale Metallisierung.

Zur Herstellung gleichmäßiger und gleichmäßig festhaftender galvanischer Überzüge auf Blechen verwendet man eine Anode von derartiger Wölbung, daß der Randabstand von Anode und Arbeitsstück größer ausfällt als der Mittenabstand, wodurch vermieden wird, daß der galvanische Niederschlag an den Rändern stärker wird als in der Mitte und an den Rändern ungenügend haftet. **(D. R. P. Anm. M. 45 624. Kl. 48 a.)**

Um auf elektrolytischem Wege feste politurfähige Metalle oder metallische Überzüge zu erhalten, erzeugt man aus der Metallösung mit neutralem Kaliumoxalat das Kaliumdoppelsalz, fügt überschüssiges Ammoniumoxalat und etwas Soda zu und elektrolysiert mit einer Platinanode. **(D. R. P. 17 864.)**

Das Verfahren des **D. R. P. 87 430** zur Herstellung eines porösen aber festen Metallniederschlages kann auch zur Gewinnung von Metallplatten in der Weise ausgebildet werden, daß die abwechselnde Erzeugung einer festen und einer lockeren Metallschicht übereinander bewirkt wird, und zwar hier ebenfalls durch abwechselnde Anwendung zweier Lösungen verschiedener Konzentration oder verschiedener Temperatur oder von Ruhe und Bewegung der Kathoden oder der Flüssigkeit. **(D. R. P. 89 289.)** Vgl. **[61].**

Zur Herstellung porenfreier Niederschläge auf galvanischem Wege wird, nach **Elektrochem. Zeitschr. 1910, 364,** zunächst eine Metallschicht mit niedrigem Schmelzpunkt aufgebracht und diese dann mit der eigentlichen Überzugsschicht überzogen. Im allgemeinen dringt nun, wenn man den so vorbereiteten Gegenstand erhitzt, das niedriger schmelzende Metall in die etwa vorhandenen Poren des oberen Niederschlages ein, wodurch dieser gedichtet wird. Ist jedoch z. B. die untere Schicht Nickel, die obere Schicht Kupfer, so kann man, ohne die Form des Gegenstandes zu verändern, nun nicht bis zum Schmelzpunkt des Nickels erhitzen, da ornamentierte Kunstgegenstände sich in diesem Falle vollständig verziehen würden.

Um elektrolytisch hergestellte Metallüberzüge glänzend zu machen, setzt man sie bei einer Temperatur, bei der das Überzugsmetall weich wird, einem glättenden Druck aus, wobei vorausgesetzt ist, daß der glänzend zu machende Metallbelag niedriger schmilzt als das zu überziehende Metall. Man kann so z. B. Weißblech herstellen, wenn man die elektrolytisch verzinnten Bleche heiß oder in heißem Palmöl durch polierte Stahlwalzen laufen läßt. Während des Erweichens des Überzugsmetalles bietet sich dann zugleich mit der Glättung die Möglichkeit der Legierungsbildung, und schließlich ergibt sich der Vorteil, daß man durch nacheinander folgendes galvanisches Niederschlagen zweier Metalle, die gleichzeitig abgeschieden kaum in Form von matten Niederschlägen erhaltbar sind (Blei und Antimon), in bestimmten Gewichtsverhältnissen der beiden Metalle festhaftende, glänzende Legierungsmetallüberzüge erhalten kann. **(D. R. P. 243 228.)**

Zum Dichten von Metallkörpern mit feinen Poren galvanisiert man, um zu bewirken, daß die elektrolytische Flüssigkeit tief in die Metallporen eindringt, unter einem Druck, der gleich oder größer ist als jener, dem der Körper später ausgesetzt werden soll. **(D. R. P. 302 934.)**

Zum Glänzendmachen und Verdichten elektrolytischer Metallniederschläge führt man die plattierten Gegenstände evtl. unter einer Deckschicht von Salmiak, Borax oder Lötwasser zwischen geheizten Walzen durch. **(D. R. P. 315 713.)**

Zur Verhütung des Ausblühens und Rostens von galvanisch plattierten Gegenständen werden sie nach der Galvanisierung nach **D. R. P. 143 575** als Anoden in einem Bade von Wasser, Seifenrinde, Weinstein, doppelt kohlensaurem Natron und Süßholzwurzel der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Bei galvanisierten Zink- oder Bleigegenständen wird Essigsäure zugefügt.

Nach **D. R. P. 144 549** bestreicht oder umgibt man den auf galvanischem Wege zu metallisierenden Körper zur Erzielung lokaler Effekte, mit Ausnahme der wiederzugebenden Fläche, allseitig mit Gips, um einen Metallansatz an diesen isolierten Flächen zu verhindern. Statt des Gipses kann man auch einen Brei aus Asbest und Wasserglas auflegen oder andere Mäntel aus indifferenten Stoffen erzeugen. Ähnlich verfährt man zur Herstellung von Kochgefäßen mit zwei Metallschichten: Man belegt das Grundgefäß nur auf dem später dem Feuer ausgesetzten Bereich mit einem künstlich leitend gemachten Auftrag aus einem in der Hitze flüchtigen oder zersetzlichen Material und überzieht das Gefäß dann im ganzen auf dem belegten und unbelegten Teil mit einer zweiten Metallschicht. **(D. R. P. 323 068.)**

49. Galvanische Eisenniederschläge, Elektrolyteisen.

Über die Herstellung von Eisenniederschlägen auf galvanischem Wege, siehe **H. Jacobi, Dingl. Journ. 189, 480.**

Bis 1908 gelang es, Eisen auf galvanischem Wege nur in der Dicke von $^1/_2$—1 mm abzuscheiden, da bei stärkeren Platten leicht ein Abrollen oder Abblättern des Niederschlages erfolgte. Auch für diese Dicke war ein ungefähr 5 Tage dauernder kontinuierlicher Betrieb nötig, da man bei 15 cm Elektrodenentfernung nur mit etwa $^1/_2$ Volt Spannung, also pro Quadratzentimeter mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. arbeiten kann. Das Bad enthielt im Liter Wasser 150 g Eisenammoniumsulfat, 75 g Salmiak und 3 g citronensaures Natron.

Zur elektrolytischen Abscheidung reinen Eisens elektrolysiert man eine mit Ammoniumsulfat versetzte Eisensulfatlösung mittels Anoden aus Schmiedeeisen und Kathoden aus entrosteten dünnen Eisenblechen. Man arbeitet bei 30°, einer Stromdichte von 6—10 Amp./qm, einer Spannung von weniger als 1 Volt, und vermag so mit einer Stromausbeute von etwa 100% in einer Ampèrestunde 1 g Eisen abzuscheiden. Das Produkt ist völlig kohlenstofffrei, besteht aus 99,9% Eisen und etwa 0,1% Wasserstoff, und ist in diesem Zustande so hart und spröde, daß es sich kaum bohren und sägen läßt und unter einem starken Hammerschlag zersplittert. Beim Erhitzen auf Weißglut wird das Gas vertrieben, durch weiteres Erhitzen auf Schweißtemperatur wird das Eisen schmiedbar und zähe. Zum vollständigen Ausglühen von Elektrolyteisen genügt zweistündiges Erhitzen auf 950° oder einstündiges Erhitzen auf 1050°. Bei Anwesenheit von Wasserstoff verändert sich die Struktur des das Gas einschließenden Elektrolytmetalles jedoch schon beim Erhitzen auf 850°, eine Temperatur, die überdies nicht genügt, um das Elektrolyteisen befriedigend auszuglühen. **(J. Cournot,** Ref. in **Chem.-Ztg. 1921, 87.)**

Die während der Elektrolyse entstehenden Schwierigkeiten, namentlich die Rauheit der erhaltenen, häufig durchlöcherten Eisenablagerung von verästelter Struktur, ebenso wie die Schwierigkeit des Schmelzens dieses Eisens, mit Vermeidung des Zutrittes von Verunreinigungen ließen sich in erster Linie dadurch beheben, daß man die Dicke der (in 4 Wochen!) abgelagerten Schicht nicht über 1,95 mm wachsen ließ. Die Affinität dieses Eisens zu Kohlenstoff ist außerordentlich groß und wird dadurch leicht erkennbar, daß man dieses Eisen im Graphittiegel leicht, in Tiegeln aus Kieselerde jedoch kaum schmelzen kann. **(C. F. Burgeß** und **C. Hambuechen,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1106.)**

Zur Erzeugung vollkommen homogener, glänzender elektrolytischer Eisenüberzüge arbeitet man in einem Bade, das im Liter 200 g Eisenchlorid, 50 g Magnesiumsulfat und 5 g Bicarbonat enthält, mit einer Stromdichte von 0,4 Amp./qdm. Der Zusatz des Salzes und Carbonates ermöglicht die Herstellung von beliebig dicken Überzügen, während die Eisenchlorür- oder -sulfatlösungen nur zu höchstens 0,3 mm dicken Schichten führen. **(A. Ryß** und **A. Bogomolny, Z. f. Elektrochem. 1906, 697.)**

Auf die Verschiedenheit galvanisch niedergeschlagenen Eisens, je nachdem, ob es aus Eisenchlorürlösung oder aus einem Elektrolyten, enthaltend 2 Tl. Eisenvitriol und 1 Tl. Salmiak an der Kathode, abgeschieden wird (in ersterem Falle reines Eisen, in letzterem Falle Stickstoffeisen, bestehend aus 98,51% Eisen und 1,49% Stickstoff), wies erstmalig **H. Krämer** hin. **(Dingl. Journ. 160, 444.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Eisen elektrolysiert man eine Lösung von 100 Tl. Eisenchlorür in 100 Tl. Wasser mit Eisenanoden und beweglichen oder feststehenden Kathoden (dann mit entsprechender Rührvorrichtung für den Elektrolyten) aus geeignetem Metall bei 70° mit einer Stromdichte von 3—4 Amp./qdm Kathodenfläche, entfernt die Kathode, wenn der Niederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat, rasch aus dem Bade, löst das Eisen ab, wäscht und trocknet es. **(D. R. P. 126 839.)**

Zur Erzeugung geschmeidiger Eisenschichten auf galvanischem Wege arbeitet man mit einem mehr als 90° warmen Elektrolyten, der aus einer mit hygroskopischen Salzen versetzten Eisensalzlösung besteht. **(D. R. P. 212 994.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die hygroskopischen Salze durch nichthygroskopische Natriumsalze (Kochsalz), die mit Eisenchlorür zusammen ein hygroskopisches Natrium-Eisendoppelsalz bilden. Dieses Salz krystallisiert aus der heißgesättigten Lösung nicht aus. Überdies besitzen die kochsalzhaltigen Lösungen eine bessere Leitfähigkeit als Calciumchloridbäder gleicher Konzentration. Nach einer weiteren Abänderung arbeitet man bei Temperaturen unter 90° und gewinnt auch so ein fast völlig vom Kohlenstoff und Schwefel befreites Produkt. **(D. R. P. 230 876 u. D. R. P. Anm. L. 28 211, Kl. 18 b.)**

Völlig kohlenstofffreies Eisen soll man, allerdings nach einer älteren Angabe, jedoch nur erhalten können, wenn man das aus der Oxalatlösung elektrolytisch abgeschiedene Eisen zu-

sammen mit der Platinelektrode als Anode in eine schwach schwefelsaure Eisensulfatlösung einsenkt und mit 0,4 Volt Spannung gegen eine Platinkathode elektrolysiert. Das krystallinische, weiße Metall löst sich dann ohne Verbreitung des bekannten Kohlenwasserstoffgeruches völlig in verdünnter Schwefelsäure. **(A. Skrabal, Ber. 35, 3404.)**

Zur Erzeugung elektrolytischer Eisenniederschläge auf Röhren oder Blechen verwendet man nach **A. P. 884 075** einen Elektrolyten, der 20% einer mit Eisen gesättigten Kresolsulfosäurelösung enthält (35% Ortho-, 40% Meta- und 25% Paraprodukt, deren Gemisch man mit Schwefelsäure erhitzt). Man arbeitet mit unlöslichen Anoden aus Blei oder Graphit.

Zur elektrolytischen Fällung von Eisen aus seiner Sulfatlösung benützt man eine Anode aus schwammigem Blei. Es entsteht unlösliches Bleisulfat und die Bildung freier Schwefelsäure im Elektrolyten wird verhindert, wodurch der Nutzeffekt sehr groß ist, um so mehr als die elektrolytische Entbindung vom Wasserstoff an der Kathode verzögert, wenn nicht völlig verhindert wird, so daß das niedergeschlagene Eisen nicht brüchig werden kann. **(D. R. P. 269 927.)**

Zur elektrolytischen Abscheidung schmiedbaren Eisens elektrolysiert man — nicht unter 70° — eine völlig neutrale Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Eisen, das bei einer Stromdichte von 2—3 Amp./qcm zur Zersetzung nur einer Spannung von 0,25—0,30 Volt bedarf. Durch Bewegung der Kathode oder des Elektrolyten erhält man das Eisen als nahezu blanken, hell gefärbten Niederschlag, der bei erhöhter Elektrolysiertemperatur auch äußerst zäh und fest ist. **(D. R. P. 288 660.)**

Zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen schmilzt man das Salz des niederzuschlagenden Metalles in seinem Krystallwasser bei eben ausreichender Temperatur, und führt ihm im Verlauf der Elektrolyse nur soviel Wasser zu, als von dem Krystallwasser durch Verdampfung verloren gegangen ist. Man verwendet also z. B. ein Bad, das aus einer gesättigten Lösung von $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ besteht, elektrolysiert mit einer Anode aus Gußeisen, wobei der Anodenraum von dem die konzentrierte Metallsalzlösung enthaltenden Katholyten durch einen porösen, mit Wasser beschickten Behälter getrennt ist, und erhält an der Kathode das Eisen als Niederschlag, während die entstehende Gruppe SO_4 mit dem Gußeisen der Anode wieder Eisensulfat bildet, das mit den vorhandenen 7 Mol. Krystallwasser das ursprüngliche Bad wiederherstellt. **(D. R. P. 295 590.)**

Zur elektrolytischen Darstellung des Eisens unterwirft man eine Suspension wasserstoffhaltiger Eisen-Sauerstoffverbindungen oder diese wasserstofffrei, jedoch in der Hitze mit Ätzalkali vorbehandelt, in Ätzalkalien ohne weitere Zusätze der Elektrolyse und erhält so auf der Eisenkathode einen dichten spröden Überzug aus schwer rostendem Eisen. Man kann den Vorgang auch kontinuierlich gestalten und das Verfahren ferner zur Erzeugung von Legierungen des Eisens, z. B. mit Cadmium, oder zur Trennung von anderen Metallen, z. B. von Nickel, verwenden. **(D. R. P. 298 339.)** Um auch vorher stark geglühte Eisenoxyde als Ausgangsmaterial verwenden zu können, hydratisiert man die wasserstofffreien Eisensauerstoffverbindungen vorher durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien. Der erhaltene Natriumferrit geht dann mit Wasser in Eisenhydroxyd und Ätznatron über, die man dem Verfahren des Hauptpatentes unterwirft. Bei schwefelhaltigem Ausgangsmaterial ergibt sich der Vorteil, daß durch den Sodaschmelzprozeß sämtlicher Schwefel in Sulfat übergeht und man so auch aus schwach schwefelhaltigen Kiesen schwefelfreies Eisen gewinnt. **(D. R. P. 299 835.)**

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Weicheisen, setzt man dem Elektrolyten nach **D. R. P. 308 543** Hydroxylamin, Hydrazin oder kohlenstofffreies Elektrolyteisen als Reduktionsmittel zu, die die Ferrisalze in Ferrosalze überführen sollen, ohne den kathodischen Niederschlag schädlich zu beeinflussen.

Zur elektrolytischen Abscheidung von Eisen bedient man sich einer bis zur schwachsauren Reaktion mit Natriumcarbonat versetzten Lösung von 150 g saurem Ferrosulfat und 100 g Natriumsulfat im Liter Wasser. Im siedenden Elektrolyten und mit Stromdichten bis zu 20 Amp. erhält man so reines wasserstoffarmes Eisen in beliebiger Stärke, wobei man im Gegensatz zur Arbeit mit salzsauren Chlorürbädern in einfachen, mit Hartblei ausgelegten Holzwannen elektrolysieren kann. **(D. R. P. 309 271.)**

Zum Plattieren von Gegenständen mit Stahl überzieht man das Grundmetall mit einem lufthärtendem Stahl. **(D. R. P. 326 106.)**

In neuester Zeit verwendet man Salmiak bzw. Magnesiumsulfat enthaltende Eisensulfatlösungen oder Ferroammoniumsulfat, arbeitet mit weichen Stahlanoden, einer Spannung nicht über 2 Volt und einer Stromdichte nicht über 5—8 Amp./qdm. Der Säureüberschuß wird mit etwas Magnesiumcarbonat bzw. Eisencarbonat neutralisiert. **(Zentralbl. 1919, II, 753.)**

Die besten Ergebnisse erzielte **B. A. MacFadyen** bei der elektrolytischen Eisenabscheidung aus einer 60° warmen, konzentrierten, schwach sauren (0,005 n-Schwefelsäure-) Lösung von Ammoniumferrosulfat. Es gelang so 50 mal schneller als bei Zimmertemperatur Stahl direkt mit einer weichen, jedoch sehr zähen Eisenschicht zu versehen, die durch geeignete Wärmebehandlung fest an der Unterlage haftete und nachträglich gehärtet werden konnte. **(Chem. Zentralbl. 1920, IV, 677.**

50. Galvanische Verkupferung.

Verkupfert werden vor allem Eisen, Zinn, Zink, und zwar um sie zu schmücken oder vor Oxydation zu schützen, oder als Vorbereitung zur Versilberung, Vergoldung, Vernickelung.

Zu einer soliden Verkupferung verwendet man heute seltener saure Bäder, da diese das Grundmetall mehr oder weniger angreifen, wobei sich, durch das Grundmetall ausgefällt, Kupfer pulverig, aber nicht festhaftend auf den Gegenständen abscheidet. Zur Ausführung der Verkupferung, die meistens mit einer Stromspannung von etwa 3 Volt erfolgt, bedient man sich entweder geeigneter Tongefäße oder ausgepichter Holzwannen, die jedoch für cyankaliumhaltige Bäder nicht benutzt werden dürfen, da letztere das Pech auflösen. Am besten eignen sich Pitchpinewannen, die keiner Auskleidung bedürfen.

In **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1860, 138** beschreibt **Petitjean** einen sehr einfachen Apparat zur galvanischen Verkupferung: Man bringt ein mit Kupfervitriollösung gefülltes Kupfergefäß in ein zweites Gefäß, das 20proz. Schwefelsäure enthält, und taucht in letztere einen Zinkstab, der durch einen Draht leitend mit dem in die Kupfervitriollösung eingetauchten zu verkupfernden Gegenstand verbunden ist. Weder Zink noch der Gegenstand dürfen die Gefäßwandungen berühren. Man erhält so nach 1 Stunde einen festhaftenden Kupferniederschlag, der auf 1 qdm etwa 1 g Kupfer enthält.

Neuzeitlich verfährt man bei Anwendung saurer Bäder z. B. wie folgt: Man legt die Elektroden horizontal in das Bad ein, und zwar die Anoden über die Kathoden, wodurch eine ständige Vermischung der im oberen Teil des Bades gebildeten neuen spezifisch schweren Lösung mit der alten, am Boden befindlichen eintritt. Zwischen Anode und Kathode befindet sich ein mit Seide bespannter Rahmen, der eine Berührung der von den Anoden abgefallenen Teilchen mit der Kathode verhindert. Zur Erzielung eines dichten und festen Kupferniederschlages nach diesem Verfahren empfiehlt **Schönbeck** z. B. einen Elektrolyten, der in 100 Tl. Wasser 25 Tl. krystallisiertes Kupfervitriol und 2,5 Tl. konzentrierte Schwefelsäure enthält. Man elektrolysiert bei einer Elektrodenentfernung von 8 cm und einer Dichte von 6 bis 10 Amp./qdm. mit einer Spannung von 0,8 Volt pro Amp. und vermag so, bei Anwendung geringer Stromdichte, dennoch das Verfahren wesentlich abzukürzen. **(R. Kurzmann, Elektrochem. Zeitschr. 1909.)**

Über „Ormolu-Vergoldung" von Zink oder Antimonbleiartikeln in einer schwachschwefelsauren Kupfersulfatlösung, wodurch die überzogenen Oberflächen ein satinartiges Aussehen erhalten, siehe **J. W. Manson, Brass World 1906, 155.**

Eine Verbesserung bei der elektrolytischen Kupferabscheidung läßt sich nach **E. P. 20380/06** erzielen, wenn man dem Elektrolyten, bestehend aus 12% Kupfersulfat und 12% Schwefelsäure, 1% Aluminiumsulfat beifügt und bei 65° elektrolysiert.

Nach **Ch. H. Proctor, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 280,** werden einem Elektrolysierungsbade von 210 g Kupfersulfat, 1 l warmem Wasser und 16 g Schwefelsäure 16 g Alaun zugefügt. Auch alte, saure Kupferlösungen geben mit diesem Zusatz bessere Niederschläge als nach dem älteren Verfahren, nach dem man der Kupferlösung Glucoside zusetzte.

Zur Erzielung gleichmäßiger Überzüge bei der elektrolytischen Erzeugung von Kupferniederschlägen setzt man nach **R. F. Clark, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 280,** dem sauren Bade pro Liter 8 g Alaun zu und verdünnt auf 15° Bé. Der Alaun erhöht die Leitungsfähigkeit der Lösung, ähnlich wie Borsäure dies im Nickelbade tut; durch Zusatz von Gummi oder Schellack zum sauren Kupferbade wird ein schön glänzender Niederschlag erhalten.

Die Beschreibung eines älteren Verfahrens, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Stahl galvanisch in cyankaliumhaltigen Bädern zu verkupfern, zu vergolden, zu versilbern oder zu bronzieren, von **G. Hossauer,** findet sich in **Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1070.**

In **D. R. P. 72 979** wird empfohlen, als Elektrolysierungsbad zur galvanischen Verkupferung eine Lösung von Cuprocuprisulfid in Cyankalium zu verwenden.

Das Kupfercyanid kann in den Verkupferungsbädern nicht durch billigere Kupfersalze ersetzt werden, da man mit jenem Salz sowohl hinsichtlich des Stromverbrauches als auch, was Beschaffenheit des Kupferüberzuges betrifft, am vorteilhaftesten arbeitet. **(C. Weber,** Ref. **in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 453.)**

An Stelle der bisher verwendeten elektrolytischen Kupfercyanidbäder empfiehlt **F. T. Mathers** eine Lösung von 4,5% Kupfercyanid, 4,3—4,7% Natriumcyanid und 4% Natriumcarbonat. Das Bad wird unter Steigerung der Stromdichte auf 0,65 Amp./qdm am besten zwischen 60 und 80° verwendet. **(Metal Ind. 16, 359.)**

Zur Elektroplattierung von Stahl, Eisen und anderen Metallen, außer Aluminium, stellt man nach **Ch. H. Proctor** ein Bad aus 3,8 l Wasser, 170 g Ätznatron, 170 g calc. Soda, 28 g Wasserglas und 7 g Aluminiumsilicat her, das, in einem eisernen Bottich angesetzt, in dieser Zusammensetzung zunächst als Reinigungsflüssigkeit dient und nach Zusatz von 28 g Kupfercyanid (70% Metall und 30% Cyan), gelöst in der Lösung von 28 g Natriumcyanid in 66° warmem Wasser, bei 80° im Gleichstrom direkt zum Plattieren verwendet werden kann, wobei man bei Eisen und Stahl mit 6, bei den anderen Metallen mit 4—5 Volt Spannung und 25 Amp. Stromstärke pro Quadratfuß arbeitet. Messing- bzw. Bronzeüberzüge werden ebenso wie diese Kupferüberzüge erhalten, wenn man z. B. Zinkcyanid zugibt und die Kupfercyanidmenge in demselben Maße herabsetzt, so daß die Menge der Metallcyanide gleich ist jener des Natriumcyanids. Die Anoden bestehen aus dem niederzuschlagenden Metall und sind mit dem an dem Bottich angeschlossenen positiven Strom verbunden, während der negative Strom über den vom Bottich isolierten Pol direkt oder über einen Widerstand eingeleitet wird. Dem Verfahren wird die Möglichkeit schnellen Arbeitens nachgerühmt; man erhält z. B. festhaftende Kupferüberzüge,

deren Aufbringung im sauren Bade 45 Minuten dauert, schon in 3—4 Minuten. **(Metallarbeiter 1918, Heft 1/2.)**

Um auch bei sehr bedeutender Stromdichte in kurzer Zeit gute Kupferniederschläge zu erhalten, elektrolysiert man nicht wie sonst das Sulfat, sondern Kupfernitrat unter Zusatz von Salmiak mit einer Stromdichte von 8 Amp./qdm. **(Elektrotechn. Z. 1892, 406.)**

Nach **E. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, 137** erhält man festhaftende Kupferniederschläge in beliebiger Dicke auf Eisen oder Zink, wenn man in milchsaurer Lösung arbeitet. In ähnlicher Weise wie Kupfer lassen sich auch Silber oder Legierungen wie Messing usw. niederschlagen.

Nach **A. P. 946 903** erhält man einen Elektrolyten für elektrolytische Kupferfällung durch Lösen von 12 Tl. Kupferfluorsilicat, 8 Tl. Ammoniumfluorsilicat, 6 Tl. Ammoniumtartrat und 5 oder mehr Teilen Fluorammonium in 100 Tl. Wasser. Statt Ammoniumtartrat kann man auch Gelatine oder Tannin zusetzen.

Brown und **Mathers, Ref. i. Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1906, 291** empfehlen zu demselben Zweck ein Bad, das im Liter Wasser 60 g Kupfersulfat, 50 g Ätznatron und 160 g Natriumkaliumtartrat enthält. Vgl. auch **Metallurgie 1906, 424.**

Ein anderer Kupferelektrolyt enthält in 1000 Tl. Wasser 40 Tl. gelbes Blutlaugensalz, 20 Tl. kohlensaures Kali und 20 Tl. unterschwefligsaures Kupferoxydul, letzteres erhaltbar durch Zersetzung von unterschwefligsaurem Kalk mit Kupfervitriol oder durch Digestion des Kalksalzes mit kohlensaurem Kupferoxyd als eine farblose, süß schmeckende Flüssigkeit. Zur Herstellung eines Messingüberzuges werden noch 20 Tl. Zinksulfat zugesetzt. **(Dingl. Journ. 150, 77.)**

Als bestes Zusatzmittel zur galvanischen Fällung von Kupfer aus arsenikhaltigen Elektrolyten eignen sich 0,01—0,02% Gelatine mit 0,01% Chlor als Kochsalz, wenn man Kupfersulfat in der Lösung hat. Bei einem Elektrolyten der Halogenverbindungen des Kupfers enthält kann man auch Salzsäure und Kupferchlorür oder Kupferchlorid anstatt Kochsalz bzw. Leim an Stelle der Gelatine verwenden. **(Ching-Yu-Wen** und **E. F. Kern,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1255.)**

Über die Wirkung organischer Kolloide auf die elektrolytische Kupferabscheidung (Glanzgalvanisation) berichten **E. Möller** und **T. Bahntje** in **Z. f. Elektrochem. 1906, 317**. Verff. stellten eine sehr starke Beeinflussung des Kupferniederschlages, besonders durch Gelatine und Eiweiß, fest, und zwar in dem Sinne, als das Gewicht des ausgefällten Kupfers um etwa 2% größer war, als bei Verwendung der reinen Lösung. Überdies wurden die Kupferüberzüge bei nicht zu geringer Stromdichte (0,035 Amp./qcm) vollkommen homogen und außerordentlich glänzend. Jedenfalls wirken die Kolloide verzögernd auf die fällende Wirkung der Elektrolyte auf Hydrosole ein, so daß die gleichmäßigere Ablagerung zustande kommt.

51. Galvanische Messingniederschläge.

Die Ergebnisse der Versuche von **A. Fergusson** und **F. Sturdevant** über elektrolytische Fällung von Messing aus Cyanidlösungen sind in einem Referat in **Chem.-Ztg. 1921, 7** zusammengefaßt.

Das Überziehen verschiedener Flächen mit Messing beschreibt **E. Werner, Elektrochem. Zeitschr. 1920, Beil. S. 13** u. **21.**

Über die Abscheidung von Zink-Nickel- und Zink-Kupferlegierungen aus neutralen Sulfatlösungen und über die Herstellung von Messingplattierungen von verschiedenem Kupfer- bzw. Zinkgehalt siehe **C. G. Jacobs,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1862.**

Auf galvanischem Wege kann man auch Legierungen niederschlagen, z. B. Messing, Tombak, Bronze, Neusilber. Durch verschiedene Regulierung der Stromstärke kann man den einen oder anderen Bestandteil der Legierung stärker auftragen und so verschiedene Farbtöne erzeugen.

Aus galvanischen Bädern, die mehrere Metalle enthalten, wird das weniger positive Metall zuerst am negativen Pol niedergeschlagen, im Messingbad z. B. bei schwachem Strom mehr Kupfer als Zink, der Überzug wird also röter als bei starkem Strom, unter dessen Einfluß mehr Zink abgesetzt wird.

Über die Ursache der Bildung vielfarbiger Messingüberzüge und die Beseitigung dieses Fehlers wird in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 472** berichtet.

Ungleiche Färbung von galvanischen Messingüberzügen entsteht dann, wenn das Bad nicht genügend freies Cyanid enthält, so daß sich die Anoden mit einer Decke überziehen, die den Durchgang des elektrischen Stromes verhindert, und weil für die Messingfällung ein stärkerer Strom nötig ist als für Kupfer, schließlich nicht mehr gelbes Messing niedergeschlagen wird. Durch Zusatz von Cyanidlösung läßt sich der Mißstand leicht beseitigen.

Man fügt demnach während der Elektrolyse von Zeit zu Zeit von einer Vorratlösung, die aus einer 20 proz., wässerigen Cyankaliumlösung besteht, kleine Mengen dem Bade zu, rührt um und entfernt einen ev. vorhandenen Anodenbelag mit einer langstieligen Metallbürste, ohne die Anoden aus dem Bade zu entfernen. Durch dieses Verfahren wird der Überzug gleichmäßig, obwohl die Farbe häufig zu wünschen übrig läßt, da ein Cyankaliumüberschuß einen weißen Zinküberzug erzeugt. In diesem Falle fügt man dem Elektrolyten kohlensaures Kupfer zu, bis die richtige gelbe Farbe entstanden ist; ist der Überzug zu rot, dann hilft man sich durch Zugabe von kohlensaurem Zink.

Dicke, jedoch spröde galvanische Messingüberzüge entstehen dann, wenn bei der Herstellung zur Beschleunigung der Arbeit starke elektrische Ströme angewendet werden, so daß starke Entwicklung von Wasserstoff eintritt, der von dem Messing zurückgehalten, die Sprödigkeit verursacht. Durch Erhitzen auf Rotglut kann man den Mißstand beseitigen. Man erhält weiche Überzüge nur dann, wenn man das Messing unter Verwendung schwacher Ströme sehr langsam niederschlägt, da der Metallniederschlag dann nicht Wasserstoff zu okkludieren vermag, was besonders leicht bei Anwendung eines sehr starken Stromes eintritt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1256.)**

Um die Oberfläche der Metalle mit Messing zu überziehen, wird nach alten in **Elsner's Chem. techn. Mitt.** enthaltenen Angaben folgendes Bad angewandt: Auf 5000 Tl. destillierten Wassers kommen kohlensaures Kali 610 Tl., Kupferchlorid 25 Tl., Zinkvitriol 48 Tl., salpetersaures Ammoniak 305 Tl., Cyankalium 12 Tl.; letzteres wird in kaltem Wasser besonders gelöst, die übrigen Stoffe in 80° warmem Wasser. Nach dem Erkalten wird das Ammoniaksalz hinzugesetzt. Man elektrolysiert nun 5 Stunden bei 25°, wobei sich die Messingschicht allmählich mit schöner Farbe auf die Gegenstände niederschlägt.

Ein anderes Messingbad enthält 500 Tl. kohlensaures Kali, 20 Tl. Chlorkupfer, 40 Tl. schwefelsaures Zink und 250 Tl. salpetersaures Ammoniak, in 5000 Tl. Wasser.

Sollen die Gegenstände einen Bronzeniederschlag erhalten, so werden statt 48 Tl. Zinkvitriol 25 Tl. Zinnchlorid angewandt und statt 20 Tl. 48 Tl. Kupferchlorid. Bei dem Vermessingen wird eine Elektrode von Messing, bei dem Bronzieren eine von Bronze angewandt und mit dem Kupferpol, der Gegenstand aber mit dem Zinkpol verbunden. **(E. P. vom Jahre 1848.)**

Über Herstellung von haltbaren galvanischen Messingniederschlägen auf Metallen in einem Bade, bestehend aus den Lösungen von 1 Tl. Kupfervitriol in 4 Tl., 8 Tl. Zinkvitriol in 16 Tl., 18 Tl. Cyankalium in 36 Tl. heißem Wasser (zum Schluß verdünnt auf 250 ccm) mit Messinganode in fast kochendem Elektrolyten, siehe **Heeren, Dingl. Journ. 121, 44.**

Nach **J. J. Hesz, Chem. Zentr.-Bl. 1880, 105,** verfährt man zum galvanischen Niederschlagen des Messings in der Weise, daß man in eine Lösung von 84 g Natriumbicarbonat, 54 g Salmiak und 13 g Cyankalium ebensowohl als Anode wie auch als Kathode ein Messingblech einsetzt und den Strom 1 Stunde lang durchleitet. Das so hergestellte Bad soll sich ohne weiteres zum Niederschlagen einer klaren, einheitlichen Messingschicht eignen.

Nach einem Referate über eine Arbeit **R. Böttgers, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 187,** ist es bei der Herstellung von Messing- oder Tombaküberzügen, also bei der gleichzeitigen Fällung von Kupfer und Zink nötig, dafür zu sorgen, daß das Zink in der Lösung stets vorherrscht. Man verwandte z. B. eine warm bereitete Auflösung von 2 g Kupfervitriol, 14 g Zinkvitriol und 20 g Cyankalium in 464 ccm Wasser und arbeitete mit 2 Bunsenelementen und einer Messingplatte als Anode.

Um Zink, Zinn oder Britanniametall galvanisch mit Messing zu überziehen, arbeitet man in einem Bade, das auf folgendem Wege hergestellt wird: Man kocht 10 l Wasser, 150 g Kupfervitriol, 150 g Zinkvitriol und 100 g Soda, bis der gebildete Niederschlag blaugrau ist, löst ihn nach Entfernung der klaren Flüssigkeit in einer kochenden Lösung von 100 g Bisulfit und 100 g Soda in 10 l Wasser, setzt der kochenden Lösung noch 450 g Cyankalium zu und läßt 30 Minuten weitersieden. Als Anode dient ein ausgewalztes Messingblech, hinter das man, je nach der gewünschten Farbe des Messingniederschlages, Zink- bzw. Kupferbleche verschieden tief und verschieden weit entfernt einhängt, so daß entsprechend der Ablösung dieser Metalle die Farbe getönt wird. Nachträglich wird der plattierte Gegenstand wie üblich gekratzt und in Seifenwurzelwasser gewaschen. **(Metallarbeiter 1885, 186** und **196.)**

Um auf Metallgegenständen galvanisch einen Messingniederschlag zu bilden, verwendet man nach **R. Namias,** Ref. i. **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1904, 285,** ein Bad, das in 3 Liter Wasser 50 g Kupferacetat, 25 g trockenes Chlorzink, 250 g krystallisiertes Natriumsulfit, 35 g Ammoniumcarbonat und 110 g Cyankalium enthält.

Um die Schwierigkeiten beim Niederschlagen von Legierungen auf Metallen, also beispielsweise bei der Herstellung galvanischer Messingniederschläge zu vermeiden, sollen nach **A. P. 898 189** außer den Anoden aus Messing auch noch solche aus Kupfer oder Zink angewendet werden, denen man nach Belieben Strom zuzuführen vermag. Der Elektrolyt besteht aus den Doppelcyaniden von Zink und Kupfer. Man kann auf diese Weise auch dicke Überzüge auf Blechen oder Röhren herstellen und soll so Legierungen niederschlagen können, die stets von gleichmäßiger Zusammensetzung sind.

Nach einem Referat über einen Bericht von **W. T. Donnely, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 96** wird ein Elektrolyt für Messingplattierungen hergestellt durch Lösen von 38 g Cyankalium, 22 g frisch gefälltem Kupfercarbonat, 3,7 g frisch gefälltem Zinkcarbonat und 3,7 g Ammoniak in 1 l Wasser; man setzt, um dem Überzug ein glänzendes Aussehen zu verleihen, dem Bade eine Mischung von Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Arsenik zu, verwendet als Anoden Messingplatten und elektrolysiert mit einer Spannung von 1—1½ Volt. Gußeisen muß vorher schwach vernickelt werden, um Fleckenbildung zu vermeiden. Aus derselben Ursache muß man auch das Bad von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Kupfercarbonat, Wasser und Ammoniak auffrischen.

Um galvanischen Messingüberzügen Glanz zu verleihen, ist es besser, an Stelle des bisher verwendeten Arseniks, der leicht Streifenbildung verursacht, Nickelcarbonat zuzusetzen, und zwar in der Menge von $^1/_8$% der Messinglösung. Man gewinnt das Nickelcarbonat in plastischem

Zustande durch Fällung einer Nickelsulfatlösung mittels Soda. Der galvanische Messingüberzug wird glänzend, verblaßt nicht und erhält nur dann eine rosa Färbung, wenn das Nickelsalz in großem Überschuß verwendet wurde. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 208.**)

Nach **M. de Kay Thompson** erhält man glatte Messingüberzüge, allerdings mit Bronzefärbung, nur bei der Elektrolyse einer alkalischen Seignettesalz-Kupferlösung. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 257.**)

52. Galvanische Bronze-, Tombak-, Silberkupfer- und Antimonmessing-Niederschläge.

Nach **W. D. Treadwell** und **E. Beckh** erzielt man technisch brauchbare, elektrolytische Bronzefällungen aus einem geeigneten Zinn-Kupferbad am besten in ätzalkalischen Oxalat Cyanidbädern für rotstichige Bronzen und in ätzalkalischen Cyanid-Sulfidbädern zur Erzeugung goldglänzender Bronzen. Die aus diesen letzteren Lösungen gefällten Bronzen sind hart, elastisch, porenfrei und haften auf Platin, Kupfer, Eisen, Nickel, Stahl und Gußeisen sehr fest. Eine von Salzsäure nur langsam angreifbare, goldglänzende Bronze, die 80% Kupfer und 20% Zinn enthält, gewinnt man am besten aus dem Bronzebade: $CuSO_4$, 8 KCN, 5 KOH, $SnCl_4$, 10 Na_2S. (**Z. f. Elektrochem. 21, 374.**)

Zur Herstellung von Bronzeplattierungen löst man 454 g Cyankalium in 3,8 l Wasser, kühlt die auf 7° Bé angestellte Lösung, sättigt sie mit Kupfercarbonat, fügt zu dieser so erhaltenen zwölfgrädigen Lösung weitere 113 g Cyankali, vermischt diese Kupferlösung im Verhältnis 9 : 1 mit der elfgrädigen Lösung von 454 g Cyankalium in 3,8 l Wasser, der man bis zur Sättigung Zinkcarbonat zugesetzt hat, und verwendet diese Mischung als Elektrolyt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 128.**)

Zur elektrolytischen Abscheidung von Bronze verwendet man ein wässeriges Bad von Zinnchlorid und Kupfersulfat oder Kupferchlorid neben Natronlauge und Cyankalium, das durch Weinsäure oder Seignettesalz ersetzt werden kann. (**D. R. P. 267 718.**)

Zur Erzeugung von Bronzeüberzügen auf galvanischem Wege verwendet man mit Benutzung von Bronzeanoden und einer Stromdichte von 0,4 Amp./qdm ein 40—50° warmes Bad, das 5% Ätzkali, 0,5% Cyankali, 0,38% Ammoniumstannichlorid und 1,5% Kaliumkupfercyanid enthält. Andere Bäder werden mit Verwendung einer Lösung der Oxalate von Kupfer und Zinn in Ammoniumoxalat hergestellt. (**F. C. Mathers** und **St. Sowder, Zentralbl. 1920, IV, 180.**)

Man vermischt also z. B. die Lösung von 50 g Kupfersulfat, 104 g Cyankalium und 70 g Kaliumhydroxyd mit jener aus 460 g Schwefelnatrium (kryst.) und 82 g Zinnkaliumchlorid, verdünnt das Gemisch auf 2 l und elektrolysiert bei 40° Badtemperatur mit Verwendung von Bronze- oder Kupferanoden und einer Stromdichte von 1—5 Amp., wobei man zur Erzeugung von dicken Überzügen zeitweise Zinnsalz hinzufügt und auch den Cyankaliumgehalt häufig kontrolliert und ergänzt. Beim Ersatz des Schwefelnatriums durch 37 g Kaliumoxalat erhält man eine trübe Lösung, die mit etwas Kalilauge geklärt und ebenfalls bei 40° und einer Stromdichte von 1—2 Amp. verwendet wird. Aus diesen Lösungen, die sich von den gebräuchlichen Bädern dadurch unterscheiden, daß sich das Zinn in ihnen ebenso edel oder noch edler als Kupfer verhält, gewinnt man guthaftende, glänzende, harte Bronzeüberzüge. (**D. R. P. 290 090.**)

Zur Herstellung einer Tombakschicht taucht man die gereinigten kupfernen Gegenstände nach **R. Böttger,** Ref. i. **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 138,** in eine kochende, konzentriert wässerige Ätznatronlösung, in der man vorher einige Zeit sogenanntes Zinkgrau gekocht hat. Es schlägt sich zunächst eine spiegelglänzende, metallische Zinkschicht nieder; erhitzt man nun die getrockneten Kupfergegenstände in etwa 120—140° heißem Olivenöl, so vereinigt sich die Zinkschicht mit der Kupferunterlage und man erhält einen goldfarbigen Tombaküberzug.

Zum galvanischen Überziehen von Metallen mit Nickelkupferlegierungen werden die beiden Metalle nach **D. R. P. 185 780** zweckmäßig in der dem Legierungsverhältnisse entsprechenden Dicke übereinander niedergeschlagen, worauf der überzogene Gegenstand zur Dunkelrotglut erhitzt wird. Dabei findet eine vollständige Legierung der beiden Metalle statt, die einen homogenen Überzug auf dem Grundmetall bildet.

Hinsichtlich der Zusammensetzung galvanisch niedergeschlagener Legierungen stellte **S. Field** fest, daß aus Lösungen von Sulfaten und Nitraten des Silbers und Kupfers auch bei starkem Vorherrschen von Kupfer bei mäßigen Stromdichten das gesamte Silber mit nur einer Spur Kupfer ausfällt, besonders bei Gegenwart überschüssigen Cyankaliums. Dasselbe gilt für Kupfer und Zink in ihren Salzlösungen. Während jedoch die beiden letzteren Metalle aus Lösungen ihrer Doppelcyanide leicht zusammen niedergeschlagen werden können, ist dies bei Kupfer und Silber nicht der Fall. Man arbeitet darum am besten mit einem großen Volumen der zu elektrolysierenden Lösungen, damit die Konzentration des Silbers, die höchstens 0,4 g/l betragen darf, während des Versuches konstant bleibt, an Kupfer kann die Lösung 10 g/l enthalten. (**Elektrochem. Z. 1910, 61.**)

Um Metalle mit einer antimonhaltigen Legierung zu überziehen, verschmilzt man nach **D. R. P. 272 763, Zusatz zu 265 551** zunächst 60 Tl. Kupfer, 38 Tl. Zink und 2 Tl. Antimon, löst die Legierung in der fünffachen Menge 36gräd. Salpetersäure, neutralisiert die mit Wasser verdünnte Lösung (27 g Legierung in 1 l Wasser) mit Ammoniak, versetzt die blaue Flüssigkeit mit Cyankaliumlösung (spez. Gew. 1,2), bis sie strohgelb ist und verdünnt bis 1 Liter 7 g Legierung enthält. Diese Lösung vermischt man mit einer wie folgt erhaltenen Flüssigkeit: Man verdünnt die Lösung einer Legierung von 60 Tl. Kupfer und 40 Tl. Zink in Salpetersäure, die im Liter

14 g Legierung enthält, neutralisiert mit Ammoniak, setzt 160 g Cyankalium zu und verdünnt mit Wasser, bis im Liter ebenfalls 7 g Legierung enthalten sind. Das Gemenge der in verschiedenen Verhältnissen gemischten Lösungen dient als Elektrolyt, wobei die zu überziehenden Gegenstände bei etwa 20° als Kathode eingehängt werden. Spannung 3,75 Volt, Entfernung zwischen Kathode und der aus der ersten Legierung bestehenden Anode: 10 cm. Das so überzogene Metall soll sich besser als Stücke, die mit reinem Antimon überzogen sind, mit Kautschuk vereinigen lassen. **Bd. III [37].**

53. Galvanische Nickelniederschläge, allgemeine Angaben, Depolarisation, Badauffrischung.

In der Beilage zur elektrochemischen Zeitschrift: **Galvanoplastik u. Metallbearbeitung 1920, 25,** schreibt **E. Werner** über Theorie und Praxis des Nickelbades.

Die galvanische Vernickelung wurde erstmalig von **Böttger** 1842 ausgeführt. Die industrielle Ausbeutung begann in Amerika, ab 1860 wurde die Nickel-Galvanoplattierung Gemeingut der ganzen Kulturwelt. Die Grundlage der Nickelbäder bildet das Nickelsulfat allein oder als Doppelsalz mit Ammonsulfat; meist wird noch zur Erhöhung der Leitfähigkeit Salmiak und zur Erzielung weißer Schichten Citronen- oder Weinsäure zugesetzt.

Vernickelte polierte Gegenstände werden von heißen Fetten angegriffen, durch Essig, Tee, Senf usw. fleckig (Kochgeschirre).

Beim Erhitzen eines plattierten Gegenstandes in der äußeren Flamme eines Bunsenbrenners wird Verzinnung rasch graugelb bis grau und verschwindet bei Behandlung in verdünnter Schwefelammoniumlösung, während sich die graugelblichen Nickelschichten, die bald blau werden und lebhaften schwarzen Schimmer annehmen, halten und das in der Flamme haltbare Silber bei der Nachbehandlung schwarz wird. **(L. Loviton, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 233.)**

Über eine Vergleichsmethode, um schnell die auf vernickelten Gegenständen abgeschiedene Nickelmenge abzuschätzen, siehe **M. Pontio,** Ref. in **Zeitschr. f. Angew. Chem. 29, 472.**

Über Schnellvernickelung, siehe **Chem.-Ztg. 1916, 972.**

Bei der technischen Vernickelung dienen als Anoden Nickelbarren, die bis zu 10% Eisen enthalten müssen, da reines Nickel nicht schnell genug angegriffen wird. Dies hat jedoch zur Folge, daß kleine Eisenmengen sich gleichfalls mit niederschlagen und dann Anlaß zur Rostbildung geben. Wenn man nun den Eisengehalt der Anode auf 7,5% herabsetzt, so enthält der Nickelniederschlag nur noch 0,10—0,14% Eisen, und erfährt eine weitere Herabminderung, wenn man die Anoden mit Tuchsäcken umhüllt, weil dadurch der Widerstand nicht wesentlich steigt. Die Anwendung rotierender Elektroden steigert den Eisengehalt des Niederschlages und vermindert dessen Ausbeute. Es erscheint nach den Untersuchungen von **Calhane** und **Gammage** unmöglich, mit eisenhaltigen Anoden völlig eisenfreie Niederschläge zu erhalten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 999.)**

Über elektrolytische Nickelniederschläge siehe **E. F. Kern** und **F. G. Fabian,** Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1908, 516.** Man verwendet als Elektrolyten in erster Linie Nickelammoniumsulfat, dem man zur Beseitigung basischer Salze schwache Säuren beigibt und ferner Borsäure, um das Bad klar zu halten und glattere, weniger brüchige Überzüge zu erzielen. Die Niederschläge aus Sulfatlösungen sind härter, blanker und dauerhafter, wie jene aus Chloridlösungen. Ein Zusatz von 5—10% Kochsalz ist vorteilhaft, der Elektrolyt soll schwach sauer, gasfrei, 40—65° warm, konzentriert, von konstanter Dichte, niedriger Spannung und frei von Salpetersäure sein. Das Nickelvitriol des Handels läßt sich übrigens nicht ohne weiteres zum Ansetzen der Nickelbäder verwenden, da es meistens Kupfer enthält, das man vorher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung entfernen muß.

Weitere Versuche erstreckten sich auf die Elektrolyse der 8% Nickel enthaltenden Nickelsalze: Dithionat, Chlorid, Sulfat, Fluorsilicat und Fluorborat, wobei Anoden mit einem Gehalt von 92% Nickel und 5% Eisen verwendet wurden. Es stellte sich heraus, daß das Dithionat ungeeignet ist, weil es sich unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, während die Elektrolyse neutraler Chlorid- und Fluorsilicatlösung, mit Stromdichten von 110—220 Amp./qm, bei befriedigender Stromausbeute, im Gegensatz zu neutralen Sulfatlösungen, bei deren Verwendung störende basische Salze entstehen, gute Niederschläge ergibt, wobei am besten im 40° warmen Bade gearbeitet wird. Die auch hier in geringem Umfange auftretende Bildung basischer Salze kann durch Zusatz von etwas Säure verhindert werden. Die besten Niederschläge erhielten die Verff. aus neutraler Fluorboratlösung mit Stromdichten von 110—165 Amp. pro qm bei gewöhnlicher Temperatur, da sich die Lösung über 35° unter Bildung unlöslicher basischer Salze zersetzt.

Die Herstellung von galvanischen Nickel- oder Kobaltbädern unter Zusatz von Alkaliborotartrat und Cyankalium ist in **E. P. 173 268** beschrieben.

Gute Nickelniederschläge lassen sich aus Nickelammoniumsulfatlösungen erhalten, wenn man sie an der Kathodenoberfläche alkalisch hält, der Grad der Alkalität bedingt dann auch die Höhe der Ausbeute. Diese wird noch gesteigert, wenn man der Lösung eine bestimmte Menge Ammoniak zusetzt, und sie wird verringert, wenn durch kräftiges Rühren der Lösung der alkalische Kathodenfilm gestört wird. Es ist darum wahrscheinlich, daß das Nickel aus sauren Lösungen nur gefällt wird, wenn infolge der Verringerung von Wasserstoffionen die Lösung alkalisch geworden ist und die für die Fällung von Nickel erforderlichen Bedingungen geschaffen sind.

Die Ausbeute wird durch einen Eisengehalt der Anode kaum beeinflußt. Vgl. dagegen die Ergebnisse von **Calhane** und **Gammage**, siehe oben. (**C. W. Bennett, H. C. Kenny** und **R. P. Dugliss**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 476.**)

Zur Neutralisierung von überschüssiger Schwefelsäure in alten Lösungen eignet sich am besten die grüne teigige Masse von Nickelcarbonat, die man erhält, wenn man eine warme, wässerige Lösung von Nickelsulfat mit Soda fällt. Der Zusatz wird dann nötig, wenn bei gewöhnlicher Stromstärke Gasentwicklung auftritt, die Fällung des Nickels langsam erfolgt oder wenn es an den Rändern verbrennt, wenn dicke Niederschläge sich nicht mehr erzielen lassen und bei der Eisen- oder Stahlvernickelung Löcherbildung auftritt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1216.**)

Um Nickel- oder Kobaltniederschlägen Gleichförmigkeit und Ebenheit zu verleihen, entfernt man den die Ungleichmäßigkeit bewirkenden, während der Elektrolyse entstehenden Wasserstoff durch fortlaufende oder zeitweise Durchleitung eines Chlorgasstromes oder durch Zusatz von mit Chlor gesättigtem Wasser oder noch besser von Kobaltchloridlösung. (**A. P. 964 096.**)

54. Weiß- und Schwarzvernickelung. — Neusilberelektrolyt.

Martin und **Dalmotte** lösten in 15 l Wasser 1250 g Citronensäure, 500 g Chlorammonium oder Ammoniumsulfat und 500 g Ammoniumnitrat, erhitzten die Lösung auf 80°, sättigten sie nach und nach mit gefälltem Nickeloxydulhydrat, fügten 2,5 l Ammoniak zu, ließen erkalten, versetzten noch mit 500 g Ammoniumcarbonat und filtrierten. Der so erhaltene 11grädige schwarzblaue Elektrolyt gab, 50° warm angewandt, dichte glänzende Nickelüberzüge. Bei Zusatz von etwas kaustischem Kali oder Natron konnten dickere Absätze erzielt werden. (**Ber. 1873, 1317.** Vgl. **Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 731.**)

Den Zusatz essigsaurer, citronensaurer oder weinsaurer Alkali- oder Erdalkalisalze zu Vernicklungselektrolyten schlägt **Keith** schon in der **D. Ind.-Ztg. 1872, 58** vor.

R. Kayser teilt in den **Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. i. Nürnb. 1875, Nr. 16** die Vorschrift zur Herstellung eines Bades zur elektrolytischen Vernicklung mit, das aus einer Lösung von 50 g schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak, 25 g schwefelsaurem Ammoniak und 5 g Citronensäure in 1 l Wasser besteht. Die kochende Lösung wird bis zur Neutralität mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, dann filtriert und in erkaltetem Zustande verwendet. Zur Auffrischung des Bades hängt man zweckmäßig ein Leinwandsäckchen mit kohlensaurem Nickeloxydul gefüllt in das Bad; erstrebt man eine matte Vernickelung, so wird der Gegenstand vorher in einem verdünnten Schwefelsäurebade angeätzt. Vgl. **Ind.-Blätter 1875, 203.**

Auch in **A. P. 320 377** wird empfohlen, zur galvanischen Vernickelung dem Elektrolyten organische Substanzen, im vorliegenden Falle propionsaures Nickel zuzusetzen.

Nach **D. R. P. 23 716** lassen sich starke Nickel- und Kobaltniederschläge auf galvanischem Wege erzielen durch Zusatz von Borsäure, Benzoe-, Salicyl-, Gallus- oder Pyrogallussäure zum Elektrolyten, um die Verunreinigungen in Lösung zu erhalten. Man setzt ferner 10 Tropfen Schwefel-, Ameisen- oder Milchsäure pro Liter des Bades zu, um die Polarisation des Arbeitsstückes aufzuheben. Durch den Zusatz von Benzoesäure (31 g für ein Bad von 124 g Nickelsulfat und 93 g Nickelcitrat in 4,5 l Wasser) vermag man von dem Gebrauch chemisch reiner Salze abzusehen bzw. man kann zur Auflösung des Nickeloxydes auch die technischen weniger reinen Säuren des Handels verwenden. (**Powell, Metallarbeiter 1881, 66.**)

Als Vernickelungselektrolyt eignet sich ferner eine Lösung von 50 Tl. Natriumbisulfit und je 4 Tl. salpetersaurem Nickeloxyd und konzentriertem Ammoniak in 150 Tl. Wasser. (**Dingl. Journ. 217, 256;** vgl. **ebd. 219, 469.**)

Über die Verwendung des reinen Doppelsalzes von schwefelsaurem oder salzsaurem Nickeloxydul-Ammoniak als Vernicklungselektrolyten bei völliger Abwesenheit fixer Alkalien oder alkalischer Erden siehe **J. Adams, Dingl. Journ. 195, 345.**

Die Nickelplattierungslösung des **A. P. 1 370 050** enthält Natriumsulfat, Nickelsulfat und Nickeldoppelsalze.

Schon in **D. R. P. 6741** wird empfohlen, dem alkalischen Elektrolyten zur Vernickelung für 5 Tl. Chlornickel 2 Tl. Borsäure (oder für 2 Tl. Nickelsulfat 1 Tl. Borsäure) zuzufügen, um zu einem sehr gut haftenden, polierbaren Nickelniederschlag zu kommen, der auch beim nachfolgenden Stanzen der vernickelten Gegenstände nicht abspringt.

Auch **A. Grésil, Mon. Scient. 18, 675,** verwendet z. B. zur Vernickelung ein Bad, das im Liter 60 g Nickelammoniumsulfat, 40 g Nickelsulfat und 50 g Borsäure enthält.

Nach **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 468** arbeitet man in einem Elektrolyten, der in 1 l Wasser 72 g Nickelammoniumsulfat, 8 g Nickelsulfat, 8 g Salmiak und 48 g Borsäure enthält. Der Nickelniederschlag wird viel weicher und porenfreier als nach den üblichen Methoden, auch entwickelt sich während des Prozesses bedeutend weniger Wasserstoff.

In **Angew. Chem. 29, III, 471** empfehlen **J. C. Mathers u. Mitarb.** als besonders geeigneten Nickelplattierungselektrolyten, aus dem ein Strom von 1,6 Amp./qdm in $1^1/_4$ Stunde einen Niederschlag von 0,0025 cm Dicke abscheidet, die wässerige Lösung von 10—14% Nickelsulfat, 4% Nickelammonsulfat, 1—3% Borsäure, 2% Magnesiumchlorid und 0,2—0,3% Ammoncitrat. Zur Schnellnickelplattierung arbeitet man, um den Stromwiderstand auf die Hälfte zu verringern und die Stromstärke auf etwa das Dreifache erhöhen zu können, nach einer anderen Angabe bei einer Elektrolyttemperatur von etwa 70°.

Nach **R. F. Clark, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 16,** erzielt man durch Verwendung konzentrierter Nickelbäder für Elektroplattierungen bei einer Spannung von 2—2½ Volt und einer Konzentration des Elektrolyten bis zu 10° Bé schöne mattweiße Nickelüberzüge. Das Bad enthält z. B. 60 g schwefelsaures Nickelammoniumsulfat, 15 g kryst. Nickelsulfat, 7,4 g Salmiak, 23 g Kochsalz und 15 g Borsäure in 1000 ccm Wasser.

Zur Weißvernickelung von Zink, Zinn, Blei oder Britanniametall verwendet man ein stets durch Nickelcarbonat bzw. Essigsäure neutral zu haltendes Bad, das man erhält, wenn man 200 g Nickelammonsulfat und 400 g Nickelcarbonat in 10 l Wasser kochend löst und bei 40° mittels Essigsäure neutralisiert. **(Metallarbeiter 1885, 186 und 196.)**

Auch Lösungen von 7,75% schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak, 6,91% Nickelchlorid und 20,1% Kochsalz oder von 3,46% des ersteren Nickelsalzes, 2,79% Eisenvitriol und 2,43% Salmiak sollen sich als Vernickelungsflüssigkeiten bewährt haben. **(Chem. Techn. Zentr.-Anz. 1885.)**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 512** wird durch einen Zusatz von Chlorammonium zu galvanischen Nickelbädern die Leitfähigkeit des Bades um 84% gesteigert, Kochsalz oder Chlorkali bewirken nur eine Steigerung um 18 bzw. 31%.

Zur Herstellung eines Elektrolyten für Nickelfällung verwendet man nach **A. P. 942 729** eine Nickelanode und ein Bad, das in 100 Tl. Wasser mindestens 10 Tl. Nickelfluorsilicat, 5 Tl. Fluorammonium und mehr als 5 Tl. Aluminiumfluorsilicat enthält. Um die Abscheidung von Kieselsäure zu verhindern, setzt man von Zeit zu Zeit etwas Ammoniumfluorid zu und erhält bei evtl. Abänderung der Badzusammensetzung für bestimmte Zwecke glatte, dichte, festhaftende Niederschläge.

Die Maßnahmen, die zu treffen sind, um bei der elektrolytischen Nickelgewinnung die Entstehung schwarzer oder gefärbter Produkte zu verhindern, bespricht **R. Riedel in Z. f. Elektrochem. 21, 5.**

Zur Erzeugung reinschwarzer oder tiefblauer Nickelniederschläge löst man nach **D. R. P. 201 663** Nickelsulfat und Nickelammoniumsulfat zu gleichen Teilen in Wasser zu einer 12 gräd. Lösung, fügt pro Liter 2 Tl. glycyrrhizinsaures Ammonium (Süßholzwurzelabkochung) zu und elektrolysiert die zu vernickelnden Gegenstände 1 Stunde bei 3,5 Volt; dann setzt man die Stromspannung schnell auf ¼ Volt herab und beläßt noch ½ Stunde im Bade. Vgl. das **Hauptpatent 183 972** [47] u. **Elektrochem. Zeitschr. 1912, 83.**

Die Herstellung eines zu schwarzen Überzügen dienenden, bei 20—40° und 1 Volt Spannung anzuwendenden Nickelbades beschreibt **E. Werner in Elektrochem. Zeitschr. 1913, 25.** Es finden sich auch Angaben über die Wirkungsweise des als Zusatz dienenden Glycyrrhizins.

Zur Schwarznickelplattierung nimmt man als Elektrolyten die Lösung von 34 g Nickel-Ammoniumsulfat in 3,8 l Wasser und setzt weiter 85 g Kaliumsulfocyanid, 56,5 g Kupfercarbonat und dieselbe Menge weißen Arsenik zu, den man vorher in Ammoniumcarbonatlösung löst. Die Tiefe des schwarzen Tones wird durch die Menge des in der Lösung befindlichen Arseniks bestimmt. **(E. Blassett, Brass World 1905, 11.)**

Es genügen übrigens auch sehr geringe Kupfermengen (1%) in der galvanischen Nickellösung, um den Niederschlägen ein dunkles Aussehen zu verleihen.

Um Gegenstände mit einem schwarzen Nickelüberzug zu versehen, entfettet man sie sorgfältigst oder überzieht sie zunächst dünn mit einer Weißnickelschicht und bringt sie dann in den Elektrolyten, der aus einer Lösung von 227 g Doppelnickelsalz, 57 g Ammoniumsulfocyanat und 28 g Zinksulfat in 3,8 l Wasser besteht. **(Zeitschr. f. Angew. Chem. 24, 131.)**

Oder man löst 180 g Nickeldoppelsalz und 60 g Einfachnickelsalz in möglichst wenig kochendem Wasser, füllt auf 500 ccm auf und vereinigt diese Lösung mit den Lösungen von 30 g Zinksulfat und 60 g Natriumsulfocyanid in je 500 ccm Wasser, worauf man auf 4,5 l verdünnt **(Proctor, Zentralbl. 1919, II, 13).** Man arbeitet mit einer Spannung von etwa 0,75—1 Volt. Um dem nicht zu dicken Schwarznickelüberzug die braune Schattierung zu nehmen, taucht man den Gegenstand einige Sekunden in eine Lösung von 340 g Eisenperchlorat und 28 g Salzsäure in 3,8 l Wasser und lackiert ihn schließlich nach dem Waschen und Trocknen, um die schwarze Färbung zu fixieren. (Ref. in **Zeitschr. f. Angew. Chem. 24, 132.)**

Zur Herstellung eines Neusilberelektrolyten werden Kupfer, Zink und Nickelchlorür im Legierungsverhältnis zusammengemischt, worauf man eine konzentrierte Lösung von Cyankalium zufügt, bis eine klare Lösung entstanden ist, pro Liter mit 5 g Ätzammoniakflüssigkeit versetzt und filtriert. **(Dingl. Journ. 150, 77.)**

55. Vernickelungsfehler.

Beim Ansetzen von galvanischen Nickelbädern sind folgende Grundbedingungen genau zu beachten: 1. Gründliche Sauberkeit der Ware, die nur mit vollkommen blanker und reiner metallischer Oberfläche ins Bad einzuhängen ist. 2. Reinhaltung der Bäder von schädlichen Fremdmetallen durch Verwendung von reinen Nickelsalzen und reinen Nickelanoden. 3. Sorgfältige Stromregulierung während der Vernickelung. 4. Gründliche Reinigung der Waren nach der Vernicklung von allen ihnen anhaftenden Badspuren. Werden eine oder mehrere dieser Bedingungen vernachlässigt, so treten Vernickelungsfehler auf, über deren Art bzw. Vermeidung folgendes gilt:

1. Die Waren vernickeln sich nach Einschaltung des Stromes überhaupt nicht oder werden dunkel gefärbt und es tritt an den Waren keine Spur von Gasentwicklung ein. — Die Ursachen dieser Erscheinung können die folgenden sein: Entweder ist das Bad zu kalt und muß durch Erwärmen eines Teiles desselben auf eine Temperatur über 15° gebracht werden oder die Stromleitung funktioniert nicht bzw. die Zuleitungsdrähte sind verkehrt angeschlossen. Letzteres prüft man mit mittels Kochsalzlösung angefeuchtetem Lackmuspapier und verbindet den blau reagierenden Draht mit der Warenleitung, den rot reagierenden schließt man an die Anodenleitung an.

2. Wenn sich die Waren nicht vernickeln und bei Stromdurchgang auf ihnen kräftiges Brausen eintritt, so ist entweder das Bad zu kalt oder enthält zu viel freie Säure (Auftropfen auf Kongopapier — bläuliche Färbung). Es wird Salmiakgeist in verdünnter wässeriger Lösung oder kohlensaures Nickel in Wasser aufgeschlämmt unter stetem Umrühren und häufigem Prüfen auf reinem Kongopapier in kleinen Portionen dem Bade zugesetzt, bis die Blaufärbung des Papieres völlig verschwunden ist, oder man läßt das mit Anoden vollgehängte Bad unter Verwendung weniger Drähte als Waren kräftig durcharbeiten. — Das Bad kann aber auch zinkhaltig sein, entweder durch Einbringen von Lötwasser oder durch Verweilen von zinkhaltigem Material im Bade. Es läßt sich nur geringer Zinkgehalt entfernen, und zwar macht man zu diesem Zwecke das Bad mittels kohlensauren Nickels alkalisch und läßt es unter häufigem Umrühren einige Stunden durcharbeiten; das Bad wird sodann filtriert und wie unter 3. angesäuert. Die Ursache dieses Fehlers kann aber schließlich auch in der ungenügenden Reinigung des Metalles zu finden sein, so daß die zu vernickelnden Gegenstände nochmals gründlichst gereinigt werden müssen.

3. Wenn die schön weiße oder kaum merklich gelbe Vernickelung beim Polieren leicht abblättert, so ist das Bad alkalisch (meist von den den Waren noch von der Reinigung her anhaftenden Entfettungsmitteln), und man muß dann etwa 10proz. Schwefelsäure unter stetem Umrühren vorsichtig und in kleinen Portionen bei fortwährendem Prüfen auf rotem Lackmuspapier, bis sich keine Blaufärbung mehr zeigt, zusetzen. Es kann aber auch sein, daß die Gegenstände nur ungenügend von Oxyd und Fett befreit worden sind, es muß daher neuerlich gereinigt werden. Auch kann der Strom zu stark gewesen sein (über 4 Volt). In diesem Falle hängt man mehr Waren ein oder schaltet den Strom mit dem Regulator zurück, so daß die Spannung auf 2,5—3 Volt zurückgeht. Es kann aber auch sein, daß das Bad einen Überschuß an freier Schwefelsäure enthält, welchem Übelstande wie unter 2. abgeholfen wird. Wenn sich das Nickel abblättert, d. h. das Bad sehr nickelarm ist, so wird die Badflüssigkeit (von der man einen Teil entfernt) mit Nickelergänzungssalz versetzt, bis die normale grüne Farbe wieder erreicht ist.

Nach **A. Hollard** beruht das Abblättern der elektrolytischen Nickelniederschläge auf der in sauren und neutralen Bädern unvermeidlichen Wasserstoffentwicklung. Während Oxydationsmittel nicht zum Ziele führten, zeigte sich, daß vorzügliche Niederschläge in einem Bade von fluorborsaurem Nickel erhalten wurden, zu dessen Bereitung man Nickelcarbonat in Kieselflußsäure löst, worauf die Lösung vor dem Gebrauch einige Stunden mit zwei Nickelelektroden elektrolysiert wird. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 75.**)

Das Abblättern der galvanischen Nickelniederschläge wird durch Elektrolytzusätze, wie Glycerin, das die Viscosität vergrößert, ebensowenig verhindert, wie durch Amylalkohol, der die Oberflächenspannung des Bades verändert. Auch Zusätze von Pflanzenabkochungen und Kolloidstoffen hatten ebensowenig Erfolg, wie die Beigabe von oxydierenden oder wasserstoffaddierenden Körpern und die Elektrolyse mit unsymmetrischem Wechselstrom. Ein voller Erfolg wurde jedoch nach **R. Riedel** stets dann erzielt, wenn man die Nickelkathoden mechanisch oder chemisch aufrauhte oder sie nach dem Tauch- oder Anreibeverfahren aus heißem Nickelchloridbad oder aus einer kalten konzentrierten Lösung von äthylschwefelsaurem Nickel mit einer dünnen Nickelschicht überzog. Von diesen so vorbehandelten Platten löste sich der Nickelüberzug auch nach stundenlanger Elektrolyse in einem gewöhnlichen Chloridbade nicht ab. (**Z. f. Elektrochem. 22, 281.**)

Nach **K. Engemann, Zeitschr. f. Elektrochem. 1911, 910** ist die Ursache des Abblätterns elektrolytisch aufgebrachter Nickelniederschläge einzig und allein in dem Eisengehalt der Nickelbäder zu suchen, da sich während der Elektrolyse eisenhaltiges Nickel abscheidet, das sich zuerst niederschlägt, worauf eisenärmere Nickelschichten abgelagert werden, die andere mechanische Eigenschaften besitzen, als die eisenreichen, und leicht abblättern. Die festhaftenden Nickelniederschläge werden demnach erst nach der „Einarbeitung" der Nickelbäder erzielt, also dann, wenn sie eisenfrei sind. Die Härte der Plattierungsschicht nimmt mit dem Säuregehalt des Elektrolyten zu und sinkt, wenn man ein Natriumsalz zusetzt. Dieser Zusatz bewirkt daher eine größere Biegsamkeit der Schicht.

Nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1875, 514** wird das Abblättern des elektrolytisch erzeugten Nickelniederschlages verhindert, wenn man die getrockneten, vernickelten Gegenstände im Ölbade auf 250—270° erhitzt. Die so behandelten, vernickelten Stäbe und Platten soll man, ohne daß sie Risse und Sprünge erhalten, biegen und dehnen können.

4. Die Vernicklung wird bei richtigen Stromverhältnissen schwarz oder zeigt über Vorsprüngen oder Löchern der Ware schwarze Streifen. — In diesem Falle sind entweder Fremdmetalle im Bade, die sofort entfernt werden müssen, oder es fehlt dem Bade an Leitsalzen, die ihm dann, und zwar auf ein 100-Literbad, in der Menge von ca. 2—3 kg zugesetzt werden müssen. Es kann aber auch sein, daß das Bad nickelarm (siehe unter 3.) oder sehr stark alkalisch (siehe unter 3.) ist.

5. Die Vernickelung sieht narbig aus und hat eine mit Poren durchsetzte Oberfläche mit zahlreichen kleinen Löchern. — Ursachen dieser Fehler können Staub und Faserteilchen sein,

die im Bade herumschwimmen. Man kocht daher das Bad auf, filtriert und sorgt für Einstellung der richtigen Reaktion des Bades. Die Ursache dieser Erscheinung kann aber auch die sog. Gasbläschenbildung sein. Man bringt die Gasbläschen durch Klopfen auf die Warenstange zum Aufsteigen, worauf man das Bad unter Zusatz von kohlensaurem Nickel abkocht, filtriert und wieder auf die erforderliche schwachsaure Reaktion einstellt.

In **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 475** finden sich verschiedene Mitteilungen über die Vernickelung: Zur Verhinderung der Bildung von Grübchen und rauhen Oberflächen bei Nickelüberzügen arbeitet man nach **Edison** in Gegenwart von nicht gebundenem Chlor, das sich mit dem während der elektrolytischen Reaktion freiwerdenden Wasserstoff, der die Ursache der Oberflächenrauhung bildet, verbindet. Man kann das Chlor entweder direkt einleiten oder Chlorwasser zugeben, auch kann man das Chlor, allerdings mit weniger günstigem Erfolge, durch Brom ersetzen. Das Gelbwerden von Nickelüberzügen hat seine Ursache in den im Nickel stets vorhandenen geringen Eisenmengen. In alten Bädern reichert sich das Eisen erheblich an und man erhält so zunächst matte, später gelbliche bis dunkelgelbe Nickelüberzüge. Zur Vermeidung des Übelstandes empfiehlt es sich daher, keine alten Bäder zu verwenden, die Bäder nicht zu bewegen und mit schwachen Strömen zu arbeiten. Die Streifenbildung auf vernickelten Waren ist auf die Verunreinigungen zurückzuführen, die von der Polierscheibe in kleinen Vertiefungen des Gegenstandes zurückgeblieben sind, und hat mit dem elektrolytischen Vorgang selbst nichts zu tun. Die Entfernung der Streifen ist nicht einfach; man hilft sich durch momentanes Eintauchen in den Laugenkessel oder durch mechanisches Abscheuern der Gegenstände.

Allgemein gilt, daß die Streifenbildung auf galvanischen Niederschlägen ausschließlich auf Konzentrationsänderungen und dadurch entstehenden Flüssigkeitsströmungen beruht. Bei geringer Stromdichte, höherer Temperatur bilden sich die Streifen nicht.

In **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1913, 133** wird über die Nachteile zu starker Nickelbäder bei der galvanischen Vernickelung berichtet. Die Gefahr liegt nicht so sehr in der Stärke der Badflüssigkeit, sondern in der größeren Leitfähigkeit, die ein starkes Bad besitzt, wodurch der Nickelüberzug leicht verbrennt. Man hat daher dafür zu sorgen, daß die Badflüssigkeit stets auf einem bestimmten Konzentrationsgrad, z. B. auf 5° Bé, bleibt und daß stets dieselbe Stromspannung vorhanden ist, wodurch auch die Stromdichte und die in der Zeiteinheit durchfließende Strommenge immer dieselbe bleibt.

6. Gewisse Partien der Gegenstände bleiben unvernickelt. — Die Ursache dieses Fehlers kann mangelhafter Stromzugang sein. In diesem Falle hängt man die Gegenstände in gleichmäßiger Entfernung von den Anoden auf, sorgt für die Erwärmung des Bades auf mindestens 20° und verwendet, falls es sich um Gegenstände mit tiefen Höhlungen handelt, kleine Hilfsanoden, die in die Höhlungen der Gegenstände eingeführt werden.

7. Nachträgliches Fleckigwerden beruht auf ungenügender oder unsachgemäßer Reinigung der fertig vernickelten Gegenstände. — Diese werden nach der Vernicklung zuerst in fließendem Wasser gründlich abgespült, bis alle anhaftenden Badspuren vollständig entfernt sind. Hierauf kommen die Gegenstände in kochend heißes, völlig reines Wasser, in welchem sie so lange belassen werden, bis sie seine Temperatur angenommen haben. Die Gegenstände werden sodann herausgenommen, kräftig abgeschleudert und in erwärmtem Sägemehl getrocknet. **(Barth, Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 99, 92.)**

Über das Polieren vernickelter Waren in Trommelapparaten siehe **Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 475.)**

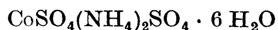
56. Galvanische Kobalt-, Chrom-, Aluminium- und Aluminiumbronzeniederschläge.

Niederschläge aus Kobalt sind härter und zäher als solche aus Nickel, aber teurer. Sie eignen sich besonders zum Überziehen von Kupferdruckplatten. Diese werden in der Presse an den einzelnen Stellen verschieden stark abgenutzt, der Überzug muß dann abgelöst und die Platte von neuem metallisiert werden. Da sich nun Kobalt leichter in Schwefelsäure löst als Nickel, eignet es sich besser zur Erzeugung solcher Überzüge.

Eine spiegelglänzende Kobaltschicht läßt sich auf Metallen aller Art nach **R. Böttger, Chem. Zentr.-Bl. 1876, 639** herstellen bei Verwendung einer Lösung von 40 g krystallisiertem Kobaltchlorür, 20 g Salmiak und 20 ccm Salmiakgeist in 100 ccm Wasser als Elektrolyt.

Über Vernicklung oder Verkobaltung in einem Elektrolyten, der Doppelsalze von schwefelsaurem Nickel- bzw. Kobaltoxydul und Ammoniak enthält, mit Platin als positivem Pol siehe **E. D. Nagel, D. Ind.-Ztg. 1871, 348.**

Zur Herstellung galvanischer Kobaltbäder löst man 200 g (gleich 145 g wasserfrei) Kobaltammoniumsulfat



$$CoSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$$

in 1 l Wasser oder 312 g Kobaltsulfat, 19,6 g Kochsalz und bis zur Sättigung Borsäure in 1 l Wasser. Man erhält so Lösungen, die, was elektrische Leitfähigkeit betrifft, normale Nickellösungen erheblich übertreffen und auch eine in der ersten Lösung viermal, in der zweiten Lösung fünfzehnmal so große Fällungsgeschwindigkeit ergeben, wie eine entsprechende Nickellösung. Die Lösungen sollen das spez. Gewicht von 1,053 bzw. 1,25 bei 15° zeigen. Dementsprechend ist die erforderliche Stromstärke kleiner, die Lösung braucht nicht gerührt zu werden und man kommt für viele Zwecke schon mit ein Viertel der Nickelmenge an Kobalt aus. Die erhaltenen Kobaltüberzüge auf Messing,

Eisen, Stahl, Kupfer, Zinn usw. haften sehr fest, lassen sich polieren und zeigen glänzend weichen Schein mit schwach bläulichem Anflug. Die mehrmonatliche Prüfung von mit Kobalt überzogenen Automobilteilen und Schlittschuhen zeigte die bedeutende Überlegenheit dieser Schutzschicht gegenüber dem Nickelüberzug, auch bei anderen Unterlagsmetallen, wie Messing, Kupfer, Blei, Zinn, Neusilber oder Britanniametall. Der gegenüber dem Nickel vielfache Preis des Kobalts wird durch die Vorzüge der aufgebrachten Schicht reichlich hereingebracht. (**H. T. Kalmus, C. H. Harper** und **W. L. Lavell, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, III, 406.**)

Zur Herstellung von galvanischen Chromniederschlägen verwendet man nach **D. R. P. 221 472** ein Bad, das Chromsäure und Chromoxyd im Verhältnis 2 : 1 oder 1 : 1 bei einem Chromgehalt des Elektrolyten von 5—25% enthält. Die Anoden bestehen aus Eisenoxyduloxyd, Blei oder Platin, man beginnt mit einer Stromdichte von 2—5 Amp. pro qdm und 3—6 Volt Spannung und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur. Nach **Zusatz D. R. P. 225 769** setzt man diesem Bade, in dem z. B. 13% Chromsäure und 11% Chromoxyd enthalten sind, noch 12% Chromsulfat zu, das im Gegensatz zu den Chromdoppelsalzen die eine Ausscheidung des sehr schwach basischen Chroms erschweren, nicht nur die Wirksamkeit des Bades erhöht, sondern zugleich eine Steigerung des Gehaltes an Chromsäure fast um das Doppelte bewirkt, ohne daß Wasserstoffentwicklung die rasche Bildung des dichten Chromniederschlages verhindern könnte. Es kann also der Gehalt des Bades an Chromsäure bis auf das Doppelte gesteigert werden; zugleich wird die kathodische Stromdichte erniedrigt und die Stromausbeute erhöht.

Zur Herstellung eines Aluminiumelektrolyten soll man nach einem fragwürdigen Verfahren den aus 10 Tl. Wasser und 2 Tl. Ammoniakalaun mit einer Lösung von 2 Tl. Pottasche und etwas Ammoniumcarbonat in 10 Tl. Wasser erhaltenen Aluminiumniederschlag, gelöst durch Kochen in einer Lösung von 4 Tl. Ammoniakalaun und 2 Tl. Cyankalium in 35 Tl. Wasser unter weiterem Zusatz von 2 Tl. Cyankalium in 20 Tl. Wasser verwenden können, wobei der Gegenstand an der positiven Elektrode sich bei gleichzeitiger Anwendung einer Aluminiumkathode bei 25—65° Badtemperatur mit einem Aluminiumniederschlag überziehen soll, der durch Eintauchen in Natronlauge Glanz gewinnt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 299.**)

Zur Herstellung von Aluminiumlegierungen bzw. von Aluminiumlegierungsüberzügen auf Metallen sättigt man die Lösung von Aluminiumhydrat in einer Säure mit metallischem Aluminium, fällt das erstere dann mittels Weinsäure oder Citronensäure, fügt Alkaliphosphate oder Borate zu und neutralisiert mit Alkalicarbonat. Diese Lösung mischt man mit dem halben Volumen einer konzentrierten wässerigen cyanalkalischen, mit Alkali versetzten z. B. Kupferlösung, fügt zur Erhöhung der Leitfähigkeit noch Alkaliphosphat oder -nitrat hinzu, und erhält so einen Elektrolyten, der mit Kupferanoden zum galvanischen Niederschlagen von Aluminium-Kupferlegierungen dienen kann. Um die Verfärbung des Niederschlages zu verhindern, schwächt man die Wirkung der Kupferanode dadurch ab, daß man sie durch ein Diaphragma, also z. B. eine poröse Zelle, von dem Bade trennt. (**D. R. P. 48 078.**)

57. Galvanische Zinn- und Bleiniederschläge. — Zinnelektrolyt für Bleiverzinnung.

Vorschriften zur elektrolytischen Verzinnung mit Anoden aus gegossenem Zinn finden sich im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 105, 5.**

Nach **Elektrochem. Zeitschr. 1910, 305** werden Gegenstände aus Kupfer oder Kupferlegierungen, um sie elektrolytisch zu verzinnen, zunächst mit Oxalsäure entfettet und gereinigt, während man zur Reinigung von Eisen- und Stahlgegenständen eine 5 bzw. 10 proz. Sodalösung benutzt. Die Gegenstände werden dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, heiß gespült, mit Quarzsand und weichen Bürsten gebürstet und erhalten, wenn sie aus Eisen sind, auch noch eine besondere Politur bei Verwendung eines Entfettungsbades, das 3% Soda und etwas weiche Seife enthält. Gegenstände aus Blei werden nur mit harten Bürsten gereinigt. Das als Aufnahmegefäß und als Kathode dienende Metallgefäß muß nach 2—3 Operationen selbst dekapiert werden, den während der Elektrolyse am Boden des Bades abgesetzten Schlamm muß man öfters entfernen.

Ein Elektrolyt zum Verzinnen besteht aus 25 Tl. Ätznatron, 15 Tl. Natriumthiosulfat, 10 Tl. kryst. Zinnchlorür und 200 Tl. Wasser. Man mischt die Zinn- mit der Ätznatronlösung und setzt zum Schluß die Thiosulfatlösung zu. Beim Arbeiten, am besten in der Wärme, erfolgt dann die Bildung von Stannit, das durch das Thiosulfat in ein Sulfosalz umgewandelt wird, und schließlich ist wahrscheinlich Natriumthiostannat Na_2SnS in der Lösung vorhanden. Man erhält auch bei hohen Stromdichten Niederschläge von guter Form. (**A. P. 921 943.**)

Fest haftende, allerdings nur dünne Zinnschichten auf Metallen erhält man bei Anwendung eines Elektrolyten, der Chlorzinn und Ätznatron enthält. Besondere Glätte der Schichten wird erzielt, wenn man den alkalischen Zinnbädern Copaivabalsam und Harz zusetzt. Diese Laugen sind jedoch nur kurze Zeit verwendbar. (**Chem.-Ztg. 1921, 8.**)

Ein Bad für galvanische Verzinnung wird nach **J. E. Bingham, Dingl. Journ. 200, 503,** hergestellt durch Lösen des mittels Kalilauge aus einer salzsauren Zinnlösung erhaltenen Niederschlages in Cyankalium und Ätzkali. Als Anoden verwendet man Zinnplatten. Nach **A. Hollard** haften diese Zinniederschläge besonders fest. (**Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 75.**)

Nach **T. Fearn, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 172,** besteht ein Bad für galvanische Verzinnung aus $8^5/_6$ Tl. Salpetersäure, $4^1/_6$ Tl. Zinn, 30 Tl. Ätzkali, 30 Tl. pyrophosphorsaurem Natron und 30 Tl. Cyankalium in 1000 Tl. Wasser.

Ein schöner weißer Zinnüberzug wird nach **Roseleur** erhalten bei Verwendung eines Elektrolyten, der in 10 l Wasser 350 g pyrophosphorsaures Natrium (krystallisiert) und 175 g geschmolzenes Zinnchlorür, gelöst in einer möglichst geringen Menge Wasser, enthält. Man elektrolysiert so warm als möglich bei einem Strom von 4 Volt Spannung unter Anwendung möglichst großer Anoden, damit sich möglichst viel Zinn auflösen kann. Trotzdem ist es nötig, häufig etwas Zinnsalz zuzufügen, da sich das Zinn nicht so schnell löst, als es niedergeschlagen wird. Der Überzug, den man so erhält, ist rein weiß und hat silberartiges Aussehen. Bei Verwendung der Kratzbürste erhält man eine glänzende Oberfläche. **(Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 249.)**

Zur Bildung festhaftender Zinniederschläge elektrolysiert man zinnsalzarme (zur Verhütung der Schwammbildung) Lösungen in Phosphorsäure, wobei man, um die Ausfällung des Zinnsalzes zu verhindern, in dem Falle als Zinnchlorür als Zinnsalz angewandt wurde, den Elektrolyten schwach salzsauer stellt. Geht man vom Zinnsulfat aus, so setzt man vor der Phosphorsäurezugabe etwas Schwefelsäure hinzu. Das Verfahren ist auch zur Weißblechentzinnung geeignet. **(D. R. P. 327 584.)**

Zur galvanischen Verzinnung setzt man dem Bade nach **D. R. P. 205 051** auf 100 l Lösung und 1—2 kg Zinnsalz 30—60 g Cadmiumchlorid zu und erhält so, besonders aus cyankaliumhaltigem Bade eine Verzinnung, die der Feuerverzinnung an Festigkeit und Dichtigkeit eher überlegen sein soll. Schwammbildung tritt während der Elektrolyse nicht auf.

Zur elektrolytischen Verzinnung empfiehlt **H. L. Hollies, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1371,** die Verwendung einer Lösung von 7 Tl. Kieselfluorwasserstoffsäure und 93 Tl. Wasser, der man für 3,785 kg 28—56 g Leim zusetzt, um einen dichten Niederschlag zu erhalten, der frei von losen Zinnkrystallen ist. Das Zinn selbst wird der Lösung nicht direkt beigegeben, sondern wird von der Zinnanode geliefert, die Kathode besteht aus Eisen- oder Stahlblech. Nach Einschaltung des Stromes wartet man zunächst einige Zeit, bis genügend Zinn in Lösung gegangen ist. Ein ähnliches Verfahren soll nach dem Verfasser auch zur Verzinkung anwendbar sein.

Nach **W. Munro, Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1242** kann man Blei als negativen Pol in einem Elektrolyten von schwefelsaurem Zinnoxydul mit Zinn überziehen. Das Zinnsalz stellt man her durch Auflösen von Zinn in Salzsäure, Fällen mit Soda und Auflösen des Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure. Man elektrolysiert mit Zinnanoden. Die Zinnschicht sitzt sehr fest, so daß sich eine so verzinnte Bleiplatte auswalzen läßt, ohne daß der Zinnüberzug sich ablöst.

Nach einer anderen Vorschrift setzt man dem Elektrolyten noch Cyan-Zinn-Kalium zu und erwärmt ihn auf 60—80°. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 700.)**

Zur galvanischen Verzinnung wird in **Angew. Chem. 29, III, 471** die während der Elektrolyse häufig umzurührende wässerige Lösung von 5% Zinnoxalat, 6% Ammonoxalat, 1,5% Oxalsäure und 0,25% Pepton empfohlen.

Zur Herst. eines Elektrolyten für die galvanische Verzinnung von Blei wird in D. R. P. 16 258 vorgeschlagen, den Niederschlag aus einer konzentrierten Chlorzinnlösung mit phosphorsaurem Natrium auszuwaschen, in Natronlauge zu lösen, die Lösung mit 5% Ammoniak zu versetzen und zum Ansetzen des Bades mit Wasser zu verdünnen.

Die galvanische Verbleiung wird wenig angewandt, da der Niederschlag sehr schwer dicht und fest wird. S. a. Eisenverbleiung **[139].**

Aus gewissen Bleisalzlösungen scheidet sich bei der Elektrolyse nicht metallisches Blei, sondern Bleisuperoxyd ab und es entstehen dann die Nobilischen Farbenringe oder irisierende Metallfärbungen **[21].**

Über die Wirkung von Zusatzsubstanzen zu elektrolytischen Bleibädern siehe die Arbeit von **F. C. Mathers** und **O. R. Overman in Chem.-Ztg. 1913, 341.** Die Verfasser studierten die Einwirkung einer großen Zahl anorganischer und organischer Substanzen auf das galvanische Bad und beschrieben die Art des niedergeschlagenen Metalles unter diesen verschiedenen Bedingungen. Der Reihenfolge nach eignen sich zur Erzielung besonders schöner Metallniederschläge in erster Linie das allerdings sehr teure Phloridcin, ferner Nelkenöl oder Eugenol, dann Pepton, Guajakharz, Süßholzextrakt, Catechu, Chinin usw., schließlich auch Nitrobenzol. Jedenfalls enthalten alle Körper, die man zusetzt, um schönere oder haltbarere Metallniederschläge zu erzeugen — bis auf Nitrobenzol — Hydroxylgruppen. Um eine Tonne Blei niederzuschlagen, genügen geringe Mengen dieser Stoffe (etwa 165 g). Verff. untersuchten ferner Extrakte von Geflügelfedern, in Essigsäure gekochtes und weiter durch Digestion mittels Enzymen modifiziertes Casein, Tannin, Fleischextrakte, pflanzliche Extrakte, ätherische und fette Öle und Harze auf ihre Verwendbarkeit als Zusatz zu Elektrolyten und stellten die Wirkung verschiedener Mengen von Ammoniumperchlorat, Essigsäure, Pepton und anderen Stoffen fest.

Befriedigende Ergebnisse erhielt **F. C. Mathers** ferner mit einem Bleiplattierungsbade, das 7,3% krystallisiertes Bleiacetat, 20% Ätznatron und 0,3—1% Sandarak, Galbanum oder ein anderes Harz oder auch Ölsäure enthielt. Er arbeitete bei 90% mit einer Anodenstromdichte von 1 Amp. pro qdm und mit einer Kathodenstromdichte von 1,5—2 Amp./qdm. Der Bleiniederschlag wird um so besser, je schwächer der Strom ist, doch sind die Niederschläge im allgemeinen nicht so vollkommen wie aus sauren Bleibädern, bieten daher geringeren Schutz gegen Schwefelsäure und werden bei schlammhaltigen Bädern leicht rauh. **(Chem.-Ztg. 1921, 88.)**

Über den Einfluß von Kolloiden auf die elektrolytische Abscheidung des Bleies siehe auch **H. Freundlich und J. Fischer, Z. f. Elektrochem. 18, 885.**

Zur Elektroplattierung mit Blei oder zur Bleiraffination bedient man sich mit Vorteil des Bleiperchlorates [$Pb(ClO_4)_2 \cdot 3\,H_2O$], das man durch Neutralisation von wässeriger Perchlorsäure mit Bleiglätte erhält. Das Bad, dem man für 5% Blei und 2—5% Perchlorsäure als wirksamsten Zusatzstoff 0,05% Pepton zusetzt, bewirkt ausgezeichnete Reinigung und liefert einen glatten zusammenhängenden Niederschlag, der keine losen Krystalle an den Rändern enthält, auch wenn der Niederschlag die Dicke bis zu 2,5 mm erreicht hat. Wenn man das Pepton nach etwa 4 Tagen erneuert, und die freie, allmählich neutralisierte Säure durch eine entsprechende Menge Schwefelsäure immer wieder ersetzt, so daß die anfängliche Konzentration und Acidität erhalten bleibt, liefert das Bad bei gleichbleibender, sehr großer elektrischer Leitfähigkeit nach 2 Monaten noch ebenso gute Niederschläge wie zu Beginn. Zur gefahrlosen Herstellung der Perchlorsäure (**Bd. IV.** [269]) behandelt man trockenes Natriumperchlorat mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure, filtriert durch Asbest, wäscht das zurückbleibende Kochsalz wiederholt mit kleinen Mengen konzentrierter Salzsäure, erhitzt zur völligen Verdampfung der letzteren auf 135° und neutralisiert dann wie erwähnt mit Bleiglätte. (**F. C. Mathers, Met. Chem. Eng. 1910, 350;** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1917;** vgl. ebd. 27, 88.)

Oder man stellt nach **Metallarbeiter 1917, Heft 17/18** ebenfalls durch Verrühren von 400 g überchlorsaurem Kali mit 710 g konzentrierter Salzsäure (Filtrieren über Glaswolle oder Asbest, Nachwaschen mit konzentrierter Salzsäure) zunächst Überchlorsäure her, die man in verwendbarer Form erhält, wenn man das Filtrat bis zur Bildung weißer Dämpfe eindampft. Man verdünnt die Lösung nun mit etwas Wasser, fügt 212 g Bleiglätte oder 226 g Bleiweiß und einige Tropfen Nelken ölhinzu, verdünnt weiter auf $4^1/_2$ l und verwendet sie bei einem Strom von 18 Amp. pro Quadratfuß. Während der Elektrolyse fügt man von Zeit zu Zeit etwas Nelkenöl hinzu, vermeidet jedoch jeden Überschuß, um das Stück beim Eintauchen nicht zu verunreinigen.

Zur Gewinnung reiner, dichter Bleiniederschläge auf elektrolytischem Wege verwendet man nach **D. R. P. 198 288** einen Elektrolyten, der die Bleisalze der Kieselflußsäure oder auch jene von Sulfosäuren der Fettreihe oder der aromatischen Reihe oder die Bleisalze der Borflußsäure enthält. Vgl. **Chem.-Ztg. Rep. 1908, 308.**

Nach **G. Mardus, Techn. Rundsch. 1908, 586,** eignet sich zur kathodischen Bleiabscheidung, die an Stelle der Feuerverbleiung zur Herstellung von Bleiniederschlägen dient, am besten eine Bleiborfluoridlösung. Man stellt sie in der Weise her, daß man in einem paraffinierten, zur Hälfte mit Flußsäure gefüllten Kolben Borsäure einträgt, einige Zeit stehen läßt, durch Zusatz von etwas Bleioxyd kleine Mengen vorhandener Schwefel- und Salzsäure entfernt, von dem entstehenden Niederschlage dekantiert und die Borfluorwasserstoffsäure mit Bleioxyd neutralisiert. Zur Abscheidung eines gleichmäßigen, nicht kristallinischen Bleiniederschlages auf der Kathode verwendet man dann einen Elektrolyten, der aus einer 7,2proz. Normal-Borfluorwasserstoffsäure und aus einer 42,33% Blei enthaltenden Bleifluoridlösung besteht. Ein Zusatz von 0,01—1% Gelatine begünstigt die Abscheidung eines dichten Bleiniederschlages, ebenso wirkt auch erhöhte Temperatur des Elektrolyten günstig auf die Art des Überzuges ein.

Nach **Metallarbeiter 1917, Heft 17/18** verrührt man, dem Verfahren von **Betts** folgend, in einer Schale aus Blei, Hartgummi oder Holz 990 g 40proz. Fluorwasserstoffsäure vorsichtig, da die Säure schwere Ätzwunden erzeugt, mit überschüssigem Quarzsand, erwärmt nach 4—5 Stunden, wenn eine Probe der Flüssigkeit in Bleiessiglösung gegossen, keine Fällung mehr gibt, auf etwa 60°, filtriert vom Sand und wäscht diesen mit Wasser nach, solange blaues Lackmuspapier noch gerötet wird. Man rührt nun 280 g Bleiweiß und einige Gramm Gelatine (gelöst in Wasser) zu, filtriert und bringt das Filtrat auf ein Volum von $4^1/_2$ l. Mit 12 Amp. pro Quadratfuß und einer Spannung von 0,3 Volt erzielt man gute Erfolge; wenn der Niederschlag krystallinisches Aussehen zeigt, müssen Stromstärke und Spannung herabgesetzt werden, evtl. muß man noch etwas Gelatine zufügen. Ein Überschuß der letzteren führt leicht zu schwarzen, schwammigen Niederschlägen, so daß es vorzuziehen ist, statt den Gelatinegehalt des Bades zu vergrößern, einige Tropfen Nelkenöl zuzusetzen [s. oben].

58. Galvanische Zink- und Cadmiumniederschläge.

Die galvanische Verzinkung ist jener aus dem Schmelzfluß hinsichtlich der Haltbarkeit überlegen. Die galvanostegische Methode arbeitet auch billiger und sparsamer im Verbrauch an Metall und Brennstoff.

Unbrauchbar ist die galvanische Verzinkung bei Gegenständen, die häufigen Temperaturveränderungen ausgesetzt sind, also z. B. bei Heizrohren, da dann Blasenbildung und Abblättern des Zinks eintritt.

Zink wird namentlich als Überzug für Eisen benutzt, um es vor Rost zu schützen (sog. galvanisiertes Eisen) [133].

In **Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1914, 192** findet sich eine ausführliche Abhandlung von **A. Barth** über galvanostegische Verzinkung, ihre Fehler und deren Beseitigung; besonders die Ursachen fehlerhafter Verzinkung, die zumeist in der ungenügenden Dekapierung der Ware, in mangelhafter Stromzuführung und in der Verwendung unreiner Bäder liegt, sind eingehend erörtert.

Bei der galvanischen Verzinkung läßt sich das Auftreten von Zinkschwamm und ungleichmäßigen Stellen durch Anwendung entsprechend zusammengesetzter Bäder vermeiden. Glänzende Überzüge, die wie im Feuer erhaltene Zinkschichten aussehen, werden durch Zusatz

von Aluminium- und Eisensalzen erhalten, besonders hat sich die Beigabe kolloider Stoffe bewährt. Das elektrolytische Verfahren dürfte, da es reinere, beständigere, fester haftende und weniger leicht korrodierbare Schichten liefert als die Feuerverzinkung, diese allmählich auch beim Überziehen von Blechen und Bandeisen verdrängen. (**M. Schlötter, Metall 1917, 138** und **151.**)

Besonders schöne, metallisch glänzende Zinküberzüge, deren Oberflächen von jenen frisch geschmolzenen Zinkes nicht zu unterscheiden sind, erhielt **K. Richter** nach **Chem. Zentr.-Bl. 1909, 321** bei Einhaltung folgender Bedingungen: Stromstärke und Spannung betrugen bei gewöhnlicher Temperatur 1—1,5 Amp. pro 1 qdm bzw. 1,135—1,8 Volt. Badzusammensetzung (pro Liter in Gramm): 140,23 kryst. Zinksulfat ($ZuSO_4 \cdot 7$ aq), 78,67 wasserfreies Zinksulfat, 31,76 metallisches Zink, 26,72 Zinksulfat (außer dem Doppelsalz) und 42,59 Ammoniumsulfat. Zur Konstanterhaltung des Bades ist die Anwendung einer Zusatzflüssigkeit erforderlich, die in 20,88 g Wasser, 1 g Schwefelsäure und 0,89 g Ammoniumsulfat enthält.

Zur Verzinkung und Verzinnung auf galvanischem Wege arbeitet man, um sehr dünne, festhaftende, dichte Niederschläge zu erhalten, mit möglichst geringer Stromdichte in Bädern vom spez. Gewicht 4—5° Bé. (**D. R. P. 305 583.**)

Für gewisse galvanische Verzinkungsarbeiten verwendet man mit Vorteil eine Lösung, die man erhält, wenn man 453,6 g Alkalicyanid in 3,78 l Wasser löst, die Lösung genau, so daß kein Überschuß eines der Bestandteile entsteht, mit Zinkcarbonat sättigt und weiter, um die Anoden rein zu halten, noch 140 g Cyanid zusetzt. Man elektrolysiert am besten unter gleichzeitiger Reinigung der Gegenstände von Fett und Öl kalt mit 3—4 Volt oder schneller bei 65° mit 2 Volt Spannung. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1351.**)

Bei der elektrolytischen Verzinkung setzt man dem Bade, um es nicht zu stark sauer werden zu lassen und um so die schädliche Wasserstoffentwicklung herabzumindern, Ammoniumacetat und eine organische Säure zu. (**A. Hollard,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 75.**)

Nach **A. P. 905 785** wird ein Elektrolyt für Zinkplattierung leicht oxydierbarer Metalle hergestellt durch Lösen von 50—150 Tl. Zink, 2—15 Tl. Eisen, 0,5—10 Tl. Aluminium, 0,5—10 Tl. Natriumacetat in einem Gemenge von 886,5—527 Tl. Wasser, 80—280 Tl. Schwefelsäure und 0,5—8 Tl. Essigsäure.

Unter 42 verschiedenartigen Zusatzmitteln lieferten Eikonogen, Pyrogallol und vor allem 2-Naphthol bei der elektrolytischen Zinkfällung aus Zinksulfatlösung die besten Resultate. (**Watts** und **Shape, Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 37.**)

Dichte, zusammenhängende galvanische Zinkniederschläge erhält man nach **D. R. P. 244 432** mit Zinkanoden bei sehr hoher Stromdichte und sehr niedriger Spannung und Verwendung eines Elektrolyten, der in 100 Tl. Wasser 10 Tl. Zinkchlorid, 3 Tl. Natrium-Aluminiumchlorid, 2 Tl. Kochsalz und 3—4 Tl. Traubenzucker enthält.

Vgl. den in **A. P. 967 200** angegebenen Elektrolyten, der in 100 Tl. Wasser 12 Tl. Zinkfluorsilicat, 10 Tl. Aluminiumfluorsilicat, 10 Tl. Traubenzucker und 5 Tl. Ammoniumfluorid enthält. Man arbeitet mit einer Zinkanode und ergänzt, um die Abscheidung von Kieselsäure zu verhindern, das ursprüngliche Badverhältnis von 1 Tl. Fluorammonium zu ein oder mehr Teilen Zink durch zeitweisen Zusatz von Fluorammonium während der Elektrolyse.

Zur Herstellung aluminiumhaltiger Zinkniederschläge löst man, da Alkalien bei der elektrolytischen Fällung von Zink schädlich wirken, zur Bereitung des Bades nach **D. R. P. 61 845** 10 Tl. Zinksulfat oder 6 Tl. Chlorzink, 5 Tl. Trauben-, Stärke- oder Kandiszucker und 0,35 Tl. Aluminiumchlorid oder 0,2 Tl. Aluminiumsulfat in 100 Tl. Wasser. Als Anode benutzt man eine Zinkplatte.

Beim elektrolytischen Niederschlagen von Zink setzt man der Zinksalzlösung zur Erzielung glatter und glänzender Niederschläge neben etwas Tragantgummi 8—30% Säure zu und elektrolysiert mit der hohen Stromdichte von 860—8600 Amp./qm. (**D. R. P. 322 689.**)

Nach **F. C. Mathers** und **H. M. Marbel** geben alle jene Zusatzmittel, die gute elektrolytische Bleiniederschläge liefern, also Nelkenöl, Leim, Pepton und Phloridcin auch gute Cadmiumniederschläge, doch läßt sich das Cadmium weit schwieriger in glatter Form gewinnen als das Blei. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 476.**)

59. Galvanische Vergoldung. Leonische Drähte.

Galvanische Vergoldung kann, wenn sie haltbar sein soll, direkt nur auf Silber, Kupfer und seinen Legierungen vorgenommen werden, andere Metalle muß man vorher verkupfern.

Rote Vergoldung entsteht durch Zusatz von Kupfer, grüne durch Silber- und rosa durch Silber- und Kupferbeimengungen. Glänzende Vergoldung erhält man, wenn sie auf poliertem Material ausgeführt wird, matte Vergoldung ergeben Gegenstände, die vorher mattiert wurden.

Über die Vermeidung von Flecken- und Streifenbildung beim galvanischen Vergolden siehe **Elektrochem. Zeitschr. 1910, 337.**

Einige Vorschriften zur Herstellung von Goldbädern bringt **E. Werner** in **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 83.**

Zur Erneuerung galvanischer Edelmetallbäder eignet sich nach **S. Shoeld** phosphatfreies Cyanbarium, das mit Kaliumcarbonat unlösliches Bariumcarbonat und Cyankalium liefert. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 177.**)

Die gegenwärtig verwendeten Goldbäder zum Vergolden von Metallen sind nach **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2183** dreierlei Art: Die besten Resultate erhält man mit Lösungen, die 37,8 g Gold, 227 g Cyankalium, 567 g Kaliumcarbonat und 2,268 kg Ätzkali in 18,92 l Wasser enthalten. Ebenso gut verwendbar, aber schwerer herstellbar sind die Blutlaugensalzbäder, die beispielsweise 18,9 g Gold, 1,134 kg Kaliumkarbonat und 2,268 kg gelbes Blutlaugensalz in 18,92 l Wasser enthalten. Eine dritte Art von Bädern (z. B. 37,8 g Gold und 11,340 kg Kaliumcarbonat in 18,92 l Wasser, „Elkingtonsche Lösung"), ist zwar einfach herstellbar, doch scheidet sich das Gold aus ihnen in Form eines feinen Niederschlages aus und die Oberfläche der vergoldeten Gegenstände zeigt dann häufig zwar eine ausgezeichnete Farbe, aber ein schillerndes Aussehen.

In **Elektrochem. Zeitschr. 18, 145** berichtet **G. Nicolaus** über die Anwendung der verschieden warmen Goldbäder bei der Vergoldung von Metallen. Als Prinzip gilt, daß der Goldniederschlag im warmen Bade matt, aber auch wärmer im Tone wird, wobei Voraussetzung ist, daß mit kleiner Stromspannung gearbeitet wird, da der Niederschlag sonst mißfarbig ausfällt. Diese Vergoldung im warmen Bade kommt vor allem in Betracht für kleine Gegenstände und Massenartikel, die billig vergoldet werden sollen, während größere Gegenstände nur in kalten, also etwa 20° warmen Bädern unter Anwendung mehrerer gleichmäßig verteilter Anoden mit einem haltbaren und schönen Goldüberzug versehen werden können. Für warme Vergoldung löst man je 36 g doppeltkohlensaures Natron und Cyankalium (100proz.) mit 12 g schwefligsaurem Natron in 6—7 l kochenden Wassers und verrührt in die erkaltete Lösung 6 g Fein- oder Ammoniakgold, während für kalte Vergoldung ein Bad hergestellt wird aus 90 g phosphorsaurem Natron, 12 g schwefelsaurem Natron, 2 g Ätzkali in 2,5 l kochendem Wasser, dem man weiterhin eine Lösung von 12 g 100proz. Cyankalium in 2,5 l Wasser und 6 g Goldchlorid beifügt. Die klare Lösung erhält, wenn sie etwas gelblich erscheinen sollte, pro Gramm Gold noch einen Zusatz von ½ g Cyankalium, wird in freiem Zustande vom Strom durchschickt und dann verwendet.

Ein Massenvergoldungsverfahren für kleinere metallene Waren, besonders aus Neusilber, Kupfer, Bronze, Stahl und Silber, ist in **Pharm. Zentrh. 1867, Nr. 24** beschrieben.

Zur Herstellung eines Goldelektrolyten löst man nach **D. R. P. 103 133** Kupfercyanür und Goldcyanür in wässeriger Cyankaliumlösung und setzt dieser Lösung Salpetersäure und ein Erdmetallsalz (Beryllium oder Aluminium) oder ein in Wasser lösliches, mit Alkalien oder Cyanalkalien neutralisiertes Erdalkalisalz (Barium, Magnesium, Strontium oder Calcium) zu.

Über galvanische Vergoldung auf einem zuerst gebildeten Quecksilberniederschlag siehe **E. Steiner, Metallarb. 1885, 14.**

Zur Herstellung galvanischer Hartgoldniederschläge auf Metallunterlagen vergoldet man diese zuerst schwach in einem Cyankaliumbade und schlägt dann auf galvanischem Wege aus sauren Goldsalzlösungen den eigentlichen Überzug nieder, der, im Gegensatz zu den üblichen cyanalkalisch erzeugten Schichten, von besonderer Härte ist. Diese Härte ermöglicht es, dünne und sehr widerstandsfähige Plattierungen auch auf billigen, wenig hochwertigen Metallunterlagen haltbar niederzuschlagen. Außer zum Vergolden von Schmucksachen können nach der Methode auch in der zahntechnischen Praxis Brücken und Kronen aus Silber nach vollendeter Formgebung nahtlos und stark plattiert werden. **(D. R. P. 298 687.)**

Zur Herstellung einer Goldlösung zum Plattieren auf elektrolytischem Wege werden 31 g kleingeschnittenes Feingold in einem Gemisch von 62 g chemisch reiner Salpetersäure und 124 g chemisch reiner Salzsäure aufgelöst. Dem so gebildeten Goldchlorid wird ca. 1 l destilliertes Wasser und darauf unter Rühren Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, bis sich ein brauner Niederschlag gebildet hat. Man läßt das entstandene Ammoniakgold sich am Boden absetzen, filtriert und wäscht 5—6mal mit heißem Wasser aus. Das Produkt wird nun in einer Schale mit etwas Cyankalilösung versetzt, bis sich der Niederschlag vollkommen gelöst hat. Die Lösung wird in eine Flasche gegossen, worauf man mit destilliertem Wasser auf etwa 4 l auffüllt. Ein Viertel dieser Stammlösung wird mit 85 g chemisch reinem Cyankalium gelöst, in 4,5 l Wasser bis zum Siedepunkt erhitzt. Diese Mischung erzeugt auf hochglanzpolierten Oberflächen von Messing, Kupfer, Neusilber usw. in 10 Sekunden einen glänzenden, dauerhaften, säurefesten Überzug. Man fügt nun eine Lösung von Cyannickel hinzu, bis der hochglanzpolierte Gegenstand an den Rändern einen weißlichen Ton zeigt. Beim Arbeiten mit der säurefesten Badflüssigkeit wird ein Strom von 7 Volt verwandt, das Bad läßt man in erwärmtem Zustand mit reinen Nickelanoden arbeiten. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 175.)**

Zum Vergolden dünner, gezogener Drähte zum Zwecke der Fabrikation Leonischer Drahtwaren arbeitet man in cyankaliumfreiem Elektrolyten, der in 6 l Badflüssigkeit 6 g Knallgold, 90 g Natriumphosphat, 14 g Natriumsulfit und 2 g Ätzkali enthält. In **Elektrochem. Z. 21, 277** beschreibt **G. Nicolaus** die Galvanisiervorrichtung und die Art der Bädereinrichtung zur Ausübung des Verfahrens.

Die galvanische Vergoldung ohne Cyankalium läßt sich nach **E. Ebermayer, Dingl. Journ. 224, 631** in einer Lösung ausführen, die 300 g gelbes Blutlaugensalz, 100 g kohlensaures Kali und 50 g Salmiak in 4 l Wasser enthält und der man 200 ccm einer 10proz. Goldchloridlösung langsam beifügt. Wenn das Aufbrausen vorüber ist, kocht man die blaue Flüssigkeit etwa ½ Stunde, filtriert nach völligem Erkalten, verdünnt auf 5 l und löst etwa ausgeschiedenes Eisenoxyd in der eben hinreichenden Menge Cyankalium, so daß kein Blausäuregeruch auftritt. Das Bad eignet sich besonders zur galvanischen Vergoldung feiner Drähte und mit Silberdraht umsponnener Baumwoll- und Seidengespinste **Bd. II [333]**; elektrolysiert wurde bei 40—50°, damals mit sechs 20 cm hohen Bunsenelementen und Goldblechen als Anoden. Bei kalten Bädern erzielt

man, weil die Goldschicht eine dünnere ist, hellere Vergoldung. Verfasser bringt im weiteren die Vorschrift zur Erneuerung der Bäder und Angaben über Wiedergewinnung des Goldes aus alten Lösungen. [349.]

Nach **M. L. Bovy, Dingl. Journ. 140, 40** erzeugt man seidenartig glänzende Goldüberzüge auf Metallen in folgender Weise: Man verreibt mittels einer harten Bürste ein Gemenge von Gold-, Silber-, Bronze- oder Kupferpulver mit Weinstein und etwas Wasser auf der Oberfläche der zu vergoldenden Metalle. Je nachdem, ob man den so vorbereiteten Gegenstand nunmehr vor dem Einbringen in den Goldelektrolyten bloß abwäscht oder mit der Kratzbürste bearbeitet, erhält man eine matte oder glänzende Vergoldung.

Die Anwendung eines galvanischen Vergoldungsbades, hergestellt aus Knallgold, gelbem Blutlaugensalz und Ammoniak, zum Vergolden von Silber, Zinn, Bronze, Kupfer, Messing, Stahl, Gußeisen usw. ist in **Polyt. Zentrh. 1858, 37** beschrieben.

Nach **R. Namias, Ref. in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1904, 285** löst man zur Bereitung eines Vergoldungsbades 1 g reines, braunes Goldchlorid in 1 l Wasser, fällt mit Ammoniak, löst das gebildete Knallgold in einer 1 proz. Cyankaliumlösung und bringt die Goldlösung, die im Liter mindestens 1 g Gold enthalten muß, siedend zur Verwendung. Eine rotstichige Vergoldung wird erhalten, wenn man für jedes Gramm Gold 0,5 g Kupferacetat zusetzt.

Über die Zusammensetzung der ferrocyankalischen Goldbäder berichtet **E. Beutel** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 995.**

Zur Erzeugung farbiger Vergoldungen auf galvanischem Wege leitet man durch ein Goldbad, 5—6 g Gold pro Liter enthaltend, mehrere Stunden einen elektrischen Strom, und zwar mit einer Silberplatte als Anode. Wenn das Metall, das sich am negativen Pol niederschlägt, die grüne Farbe zeigt, die man gerade erhalten will, so unterbricht man die Operation und ersetzt die Silberanode durch eine Anode von grünem Gold. Das Bad ist nun fertig und kann zu besagtem Zweck verwendet werden. Das rote Gold erhält man auf dieselbe Weise mit einer Kupferanode, die man in der geeigneten Zeit durch eine mit Kupfer legierte Goldplatte ersetzt, worauf man bis zur Erzielung der gewünschten Dicke des Niederschlages weiter elektrolysiert. **(H. Bouilhet, Dingl. Journ. 185, 443.)**

Um Schmucksachen rosa zu vergolden, werden diese mittels des Sandstrahlgebläses gereinigt, mit Pottasche behandelt, mit der Kratzbürste bearbeitet und 3 Minuten in ein Rosagoldbad von der Zusammensetzung 454 g Feingold-Stammlösung (s. o.), 30 g Pottasche, 98 g Cyankali und 4,5 l Wasser getaucht. Bei der Grünvergoldung wird der oben angegebenen Rosagoldbadflüssigkeit Silbercyanid tropfenweise zugegeben, bis sich die grüne Farbe gebildet hat. Zur Erzeugung einer antikgrünen Farbe setzt man der Grüngoldlösung einige Tropfen einer durch Aufkochen erhaltenen Lösung von kohlensaurem Blei in kaustischem Natron zu, bis die Farbe dunkelgrün wird. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 175.)**

Um kleine Gegenstände in zwei Farben zu vergolden, verfuhr **Ch. Besançon (Chem.-techn. Repert. 1868, I, 65)** in der Weise, daß er den Gegenstand zunächst vergoldete, ihn dann mit einem geeigneten Firnis überzog, darauf die gewünschte Zeichnung gravierte, indem er mittels eines spitzen Instrumentes den Firnis und die Goldschicht entfernte, und endlich den Gegenstand in ein Vergoldungsbad brachte, in dem auf die bloßgelegten Stellen eine Goldschicht von anderer Farbe als die erste niedergeschlagen wurde.

60. Galvanische Versilberung und Platinierung. Palladium- und Iridiumschichten.

Die Versilberung ist der erste galvanische Prozeß, der in der Industrie in großem Umfange ausgeführt wurde; seitdem werden jährlich bedeutende Mengen Silber zu galvanischen Niederschlägen verbraucht.

Gegenstände aus Eisen, Zink, Zinn und Stahl, die versilbert werden sollen, müssen vorher verkupfert werden, damit der Silberüberzug haftet.

Nach einem Referat über eine Arbeit von **William und Barday** in **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 188** haften elektrogalvanisch erzeugte Silberüberzüge am besten auf einer Kupferlegierung, die 8—12% Nickel, 57% Kupfer und 31—35% Zink enthält. Je nickelreicher die Neusilberlegierung ist, um so weniger fest haftet die Silberschicht.

Galvanische Silberniederschläge schließen kleine Elektrolytmengen, besonders hygroskopische Cyanidsalze, ein und neigen darum zur Flecken- und Streifenbildung. Durch Auskochen der Gegenstände mit Wasser läßt sich der Fehler zum Teil beseitigen. Ob es sich empfiehlt Natriumcyanid statt des Kaliumsalzes zu verwenden wurde nicht entschieden, da die Cyanide in dem Bad allmählich in Carbonate übergehen, Natriumcarbonat aber weniger hygroskopisch ist als Kaliumcarbonat. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 208.)**

Über galvanische Versilberung in einem Silberbade, das Schwefelkohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe oder eine Lösung von Jod und Guttapercha in Chloroform oder Schwefel und Kollodium enthält, siehe **Dingl. Journ. 183, 286.**

Durch Zusatz von 0,01% Leim und 2% Eisennitrat zu einem Silberelektrolyten, der je 3% Silbernitrat, Salpetersäure und Weinsteinsäure enthält, erhält man, wenn man den Zusatz 2 mal am Tage macht, bedeutend glattere, dunklere und glänzendere Silberniederschläge als sonst. **(Angew. Chem. 29, III, 471.)**

Über ein Versilberungsverfahren mit Benutzung eines Elektrolyten, der in 1 l Wasser 6,66 g salpetersaures Silber und 500 g Jodkalium enthält, siehe **G. Zinin, Dingl. Journ. 259, 26.**

Auf die Ausführung des wohl kaum mehr verwendeten Verfahrens, ebenso auf die komplizierte Art der Vorbehandlung der zu versilbernden Metalle kann hier nur verwiesen werden.

Nach **D. R. P. 44 103** umhüllt man zur Herstellung glänzender, nickelhaltiger Silberüberzüge auf Metallgegenständen den galvanisch erhaltenen, nickelhaltigen Silberniederschlag mit einem Brei aus Chlorzink und Boraxpulver und brennt bei schwacher Rotglut ein.

Zur Herstellung galvanischer Metallüberzüge von Legierungen des Silbers mit Zink oder Cadmium oder mit beiden Metallen, die sich direkt als Legierungen niederschlagen, setzt man nach **D. R. P. 62 555** die entsprechenden Bäder aus den Doppelsalzen von Cyankalium mit Zink bzw. Cadmium bzw. Zinkcadmium an, fügt etwas Cyankaliumsilber zu und verwendet als Anoden Legierungen von Silber mit dem betreffenden der genannten Metalle.

Zur Erzeugung dieser sogenannten „Arcasversilberung" wird nach **Metallarb. 1892, 266** eine Legierung von 70 Tl. Silber und 30 Tl. Cadmium als Anode und eine Cyankaliumlösung als Elektrolyt verwendet. Eiserne Gegenstände, die nach dieser Methode versilbert werden sollen, müssen zuerst verkupfert werden. Man schlägt so eine Legierung nieder, um größere Härte zu erreichen. Zur Bereitung der Silberbäder sind wohl Silberchlorid und -cyanid gleich gut geeignet.

Zur Herstellung von Silberüberzügen auf Metallen verwendet man nach **C. Ressel, Elektrochem. Zeitschr. 3, 582** Cadmiumsilberlegierungen, und zwar mit 7,5% Cadmium für Hausgeräte oder unter Zusatz von weniger Silber zum Überziehen von Maschinenteilen. Diese Überzüge widerstehen den atmosphärischen Einflüssen besser als reines Silber und als Silber, das 7,5% Kupfer enthält; geht man ferner von Cadmiumsalzen aus, so gibt schon eine Stromdichte von 60—100 Amp. auf 1 qm, die für dieselbe Menge Zinksalz nicht genügt, gute Resultate.

Auf die Arbeit von **H. Bouilhet, Elektrotechn. Zeitschr. 1882, 203** über den Stand der Galvanostegie zu der damaligen Zeit sei hier besonders verwiesen, da sie eine Zahl heute noch verwendbarer Vorschriften zum galvanischen Überziehen metallischer Gegenstände enthält. Um beispielsweise Metalle in Form eines Musters galvanisch mit Silber oder Gold zu verzieren, bringt man die Zeichnung mit Bleiweiß auf, überzieht sodann den übrigen Teil der Oberfläche mit einem Firnis, der von Säuren und Alkalien nicht angegriffen wird und bringt den Gegenstand als positiven Pol in einen Elektrolyten von sehr verdünnter Salpetersäure, wobei das Bleisalz aufgelöst und das Metall an diesen Stellen gerauht wird. Nach genügender Einwirkung spült man den Gegenstand ab und bringt ihn sofort als negative Elektrode in ein schwaches Bad des betreffenden Edelmetallsalzes, unterbricht den Prozeß, wenn die Vertiefungen ausgefüllt sind, entfernt den Firnis und poliert.

Galvanische Platinüberzüge werden hergestellt wegen der außerordentlichen Widerstandsfähigkeit des Platins gegen Oxydation und Säuren, Iridiumniederschläge werden vor allem auf silbernen Gegenständen angewandt, da Iridium im Gegensatz zum Silber beständig gegen den Schwefelwasserstoff der Luft ist.

Über ältere Methoden zur Platinierung von Metallen auf galvanischem Wege und nach der Methode von **Roseleur u. Lavaux** siehe **Chem. Zentr.-Bl. 1878, 523** bzw. **Polyt. Notizbl. 1855, 56.**

Böttger verwandte einen Platinelektrolyten, bestehend aus den vereinigten Lösungen von 100 g phosphorsaurem Natron, 50 g pyrophosphorsaurem Natron in 250 g Wasser gelöst; ferner 20 g trockenes Platinchlorid, gelöst in 100 g Wasser, und 50 g phosphorsaures Ammoniak in 300 g Wasser. **(Dingl. Journ. 138, 318.)**

Zur Erzeugung eines rein weißen elektrolytischen Platinniederschlages arbeitet man nach **G. Nicolaus** in einem siedenden Bade, das im Liter 4 g Platinchlorid, 20 g phosphorsaures Ammonium, 90 g phosphorsaures Natrium und 5 g Kochsalz enthält. Der Gegenstand wird zwischen zwei nicht zu kleinen Anodenstreifen während der Platinierung bewegt. Man elektrolysiert mit 6—8 Volt Spannung. **(Elektrochem. Zeitschr. 21, 193.)**

Um Kupfer, Messing und Neusilber auf galvanischem Wege mit Platin zu überziehen, verwendet man nach **R. Böttger, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1868, 303,** eine Lösung von Platinchlorid, die man mit gepulverter Soda versetzt, so lange noch Kohlensäure entweicht, worauf man etwas Stärkezucker und soviel Kochsalz zufügt, daß das sich abscheidende Platin nicht mehr schwärzlich, sondern rein weiß erscheint. Kleine Gegenstände können mittels dieser Flüssigkeit auch nach dem Kontaktverfahren platiniert werden dadurch, daß man sie in einem siebartig durchlöcherten Zinkgefäß in die etwa 60° warme Lösung eintaucht.

Zur Herstellung elektrolytischer Platinüberzüge auf Eisen, Nickel, Kobalt und deren Legierungen ist es für manche Zwecke der Technik, wenn beispielsweise der Platinüberzug Temperaturen bis zu 1000° aushalten soll, nicht möglich, den Gegenstand vorher zu verkupfern, da die schon bei 350° entstehende Platinkupferlegierung beim weiteren Erhitzen abspringen würde. Man verfährt daher z. B. zur Platinierung eines von Fett und Oxyd befreiten Nickeldrahtes folgendermaßen: Man bringt ihn nach **D. R. P. 201 664** in ein Bad, das man erhält, wenn man den Niederschlag der Lösungen von 25 g Platinchlorid und 100 g Ammoniumphosphat in je 500 ccm Wasser in einer Lösung von 500 g Natriumphosphat in 1000 ccm Wasser löst. Man fügt nun 4000 g einer Auflösung von phosphorsaurem Nickeloxydul in Natriumpyrophosphat hinzu, die im Liter 5 g metallisches Nickel enthält und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis das Bad schwach sauer ist. Der auf diese Weise mit Platinnickel überzogene Draht wird im Wasserstoffstrom wiederholt bei etwa 1000° geglüht (dazwischen wird immer wieder abgekratzt

und entfettet) und dann in einem reinen Platinelektrolyten mit einer dünnen Schicht von reinem Platin überzogen, schließlich wird wieder bei 1000° reduzierend geglüht; dieses Glühen wird so oft wiederholt (3—5 mal), bis der Draht sich in der Hitze an der Luft nicht mehr oxydiert.

Nach dem Zus.-Pat. **D. R. P. 201 665 wird ein anderes geeignetes Nickelbad hergestellt aus 290 Tl. Nickelammoniumsulfat, 75 Tl. Ammoniumsulfat, 20 Tl. Citronensäure und 4000 Tl. destilliertem Wasser. Die notwendige neutrale oder schwachsaure Reaktion des Bades wird durch Zusatz von Ammoniaklösung geregelt. Ein geeignetes Platinbad besteht aus einer Lösung von 25 Tl. Platinammoniumphosphat und 500 Tl. Natriumphosphat in 4000 Tl. Wasser.**

Nach einer weiteren **Abänderung (D. R. P. 201 666) werden 3 Elektrolyten verwendet, die nacheinander immer mehr Platin und immer weniger Nickel enthalten (1. Bad: 25% Platin und 75% Nickel, letztes Bad: 75% Platin und 25% Nickel). Der vorbereitete Draht wird aufeinanderfolgend in diesen 3 Bädern elektrolysiert, vor jedem neuen Bade** wird wie oben **gekratzt und getrocknet und im Wasserstoffstrome bei 900—1000° geglüht. Man erhält so einen Draht, der nach öfterer Wiederholung des Verfahrens im Innern aus reinem Nickel besteht, nach der Oberfläche zu jedoch immer platinreichere Schichten aus Platinnickellegierungen trägt.**

Zur Herstellung eines Bades für galvanische Platinierung löst man 25 g Platinhydrat in 500 g 10proz. Natronlauge, fügt dieselbe Laugenmenge zu, wenn Lösung eingetreten ist und verdünnt auf 2 l. Um recht starke Niederschläge zu erzeugen, empfiehlt es sich, geringe Mengen organischer Säure zuzusetzen. Man arbeitet bei 38° Badtemperatur mit 2 Volt Spannung und einer Stromstärke, bei der an der Anode lebhafte Sauerstoffentwicklung, an der Kathode eben wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung stattfindet, mit Platin- oder Kohlenanoden. Die Metallgegenstände werden vorher poliert und vor der Platinierung zweckmäßig in einem heißen Cyanidbade mit einem Kupferüberzug versehen. Auch ein Elektrolyt, der in 4000 ccm 100 g Oxalsäure oder 200 g Phosphorsäure (1,7 spez. Gewicht) und etwa 25 g Platinhydroxyd enthält, führt zu guten Resultaten, wobei das Oxalatbad stets ungelöstes Salz enthalten soll und die Temperatur in diesem 65°, im Phosphatbad 38° nicht überschreiten darf. **(W. H. Wahl,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 456.)**

Nach A. P. 811 759 werden Kupfer oder Eisen zweckmäßig aus einer Lösung von Ammoniumplatinchlorid und Natriumnitrat mittels Wechselstromes **mit einer Platinschicht überzogen.**

Zur Herstellung von Platinniederschlägen auf galvanischem Wege versieht man die Oberfläche nach **Elektrochem. Zeitschr. 1909, 214 zunächst mit einem sehr schwachen** Goldüberzuge **und galvanisiert dann bei hoher Stromdichte in einem Elektrolyten, der in 100 ccm Wasser 2 g Kaliumplatinchlorid und 10 g Citronensäure enthält. Um die Bildung von freiem Alkali an der Kathode zu verhindern, wird von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zugesetzt.**

Zu platinierende Gegenstände werden mit einer Filzscheibe und Tripel abgeschliffen, mit Rouge poliert, in Ammoniakflüssigkeit gewaschen und mit Pottasche gereinigt. Nun wird der abgespülte Gegenstand einen Augenblick in eine Mischung von 227 g Feingoldstammlösung **[59]**, 7 g Cyankali und 1,1 l Wasser getaucht, worauf man ihn in ein Platinbad bringt, das im Liter Wasser 3 g Platinchlorid, 20 g phosphorsaures Natron, 10 g Natriumcarbonat, 10 g Salmiak und 40 g Borax enthält. Diese Ingredienzien müssen langsam zugesetzt werden und jeder Posten muß 5 Minuten kochen, ehe der nächste hinzukommt. Das während des Kochens verdampfende Wasser wird in gleichem Maße ersetzt. Der zu platinierende Gegenstand wird wie die Platinanode dauernd bewegt. Sobald er die gewünschte Farbe angenommen hat, wird er gespült und getrocknet. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 175.)**

Über das Niederschlagen von Palladium **auf galvanischem Wege siehe Frantz, Chem. Zentr.-Bl. 1876, 568. Als Elektrolyt (die Gegenstände brauchen vorher nicht versilbert zu sein) verwendet man eine Lösung von Palladiumcyanür mit 7% gelbem Blutlaugensalz, 3% kaustischem Kali und 60% Wasser. Vgl. Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1914, 284.**

Zur Herstellung von Palladiumniederschlägen auf Metallen, die zu Uhrwerkbestandteilen **verarbeitet werden, bedient man sich nach einem Referat in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1891, 299 eines Bades, das in 2 l Wasser, 10 g Palladiumchlorid, 100 g Ammoniumphosphat, 500 g Natriumphosphat und 5 g Benzoesäure enthält.**

Zum Überziehen von Metallen mit einer glänzenden Iridiumschicht **verwendet man nach W. Dudley, Ref. i. Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1887, 449 einen Elektrolyten von Iridiumnatrium- oder Iridiumammoniumchlorid und eine Platte von Iridium oder Phosphoriridium als Anode und galvanisiert mit Hilfe eines sehr** schwachen **Stromes.**

Galvanoplastik.

61. Literatur und Allgemeines über Galvanoplastik; leichte Abhebbarkeit; Bleche, nahtlose Rohre [I. 48].

Pfannhauser, W., Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre. Halle 1903. — Derselbe, Die Galvanoplastik. Halle 1902 bzw. 1904.

Die Methoden des Galvanisierens nicht metallischer Objekte bespricht **E. Werner** in **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 57.**

Über eine Ausführung des Verfahrens der Nachbildung von Reliefs auf elektrolytischem Wege siehe z. B. **D. R. P. 95 081.**

In **Dingl. Journ. 185, 443** gibt **H. Bouilhet** eingehende Mitteilungen über die galvanoplastische Darstellung von Büsten.

In **Dingl. Journ. 175, 122** macht **F. Varrentrapp** ausführliche, heute noch wertvolle, Mitteilungen über galvanoplastische Verfahren der damaligen Zeit mit Verwendung von Wachsmodellen.

Die galvanoplastische Vervielfältigung gestochener Platten zur Herstellung von Landkarten u. dgl. beschreibt **H. Schwarz** im **Bresl. Gew.-Bl. 1861, Nr. 21 u. 22.**

Neue Anwendungsgebiete der Kupfergalvanoplastik, besonders auf dem Gebiete des Schnellpressen-Tiefdruckes und anderer zur Reproduktion dienenden Metallbearbeitungsverfahren werden beschrieben in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 263.**

Über einen neuen Elektrolyten für die Galvanoplastik siehe **O. Meyer**, Ref. im **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 232.**

Die galvanoplastische Reproduktion der Christusstatue von **Thorwaldsen** beschreibt von **Hackewitz** in **Verhandl. d. Ver. z. Beförder. d. Gewerbefleiß. in Preuß. 1848, Nr. 1.**

Über die zur Vervielfältigung von Bildstöcken (Zinkätzungen, Autotypien, Holzschnitten usw.) verwendeten Eisen- und Stahlgalvanos, mit denen ebenso gute Druckresultate erzielt werden sollen, als mit Kupfergalvanos, und die widerstandsfähiger als letztere sind, siehe **H. Oldenburg, Z. f. Techn. Fortschr. 1916, 58.**

Die Grundlage zur Galvanoplastik legte **M. H. Jacobi** 1839, der als erster die Fällung des Kupfers aus wässeriger Lösung mit Hilfe des elektrischen Stromes studierte, nachdem **Becquerel** schon 1836 mit Kochsalzlösung gelaugte, geröstete Erze auf galvanischem Wege abgeschieden hatte.

Während die Galvanostegie dünne Metallüberzüge, die fest auf der Unterlage haften, zur Verschönerung, Färbung oder zum Schutze erzeugt, stellt die Galvanoplastik dicke, abhebbare Schichten her, meist als Kopien irgendwelcher Gegenstände. Die Galvanoplastik wird am meisten in Kupfer, aber auch in Nickel, Eisen, Silber, Gold usw. ausgeführt und wird benutzt zur Herstellung von Klischees für Buch- und Zeitungsdruck, Briefmarken, Banknoten usw., von Prägeplatten für Gewebe-, Leder-, Tapetendruck, zur Reproduktion von Schallplatten für Sprechapparate, für Kopien von allerlei Kunstgegenständen usw. Zu all diesen Prozessen ist die Galvanoplastik sehr geeignet, da das Metall, je nach Konzentration und Zusammensetzung des Bades, in verschiedenen Härtegraden abgeschieden werden kann. Durch gleichzeitige mechanische Bearbeitung des abgeschiedenen Kupfers wird es sehr dicht und gleichmäßig und dient in dieser Form zur Herstellung von nahtlosen Rohren und Walzen. Diese können graviert und zu Tiefdruckbildern oder auch zur Herstellung von Geweben aus künstlicher Seide gebraucht werden.

Ein Verfahren zum Dichten und Glätten der Oberflächen von auf elektrolytischem Wege erzeugten Körpern mittels Kugeln oder Walzen, die an der rotierenden Kathode entlangrollen, ist in **D. R. P. 98 202** beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung gleichmäßiger elektrolytischer Niederschläge, bei dem man die Oberfläche des Metallniederschlages zeitweise während des Prozesses durch Überstreichen mit fetthaltigen Stoffen, z. B. tierischer Haut, mit einer schlechtleitenden Schicht überzieht, ist in **D. R. P. 84 834** beschrieben.

Zur Erzeugung unmittelbar bearbeitungsfähiger, beliebig starker elektrolytischer Metallniederschläge arbeitet man mit einem Diaphragma, das durch vollkommen unlöslich gemachte Gelatine, Eiweißstoffe oder ähnliche organische Substanzen absolut abgedichtet ist. Die unter erheblicher Stromersparnis gewonnenen Metallschichten sind so rein und dicht, daß sie direkt gewalzt werden können. **(D. R. P. 150 841.)**

Zur Herstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge verwendet man nach D. R. P. 50 890 Kathodenplatten, die aus Nickellegierungen bestehen oder vernickelt sind, nach D. R. P. 74 904 solche aus reinem Nickel und überzieht diese Platten mit sauerstoffabgebenden Stoffen (Chromaten, Manganaten, Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd). Durch die während der Elektrolyse zwischen Kathode und Metallniederschlag entstehende Gasschicht wird es ermöglicht, den Metallniederschlag leicht abzuheben.

Zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge setzt man die Kathode nach D. R. P. 122 545 sofort nach dem Eintauchen kurze Zeit einem Strom von hoher Intensität und hoher Spannung aus, wodurch sich die Matrize mit einer sehr zarten, feinkörnigen Metallschicht beschlägt. Dann setzt man die Stromdichte, entsprechend der jeweilig niederzuschlagenden Metallschicht, herab und erhält Niederschläge, die sich mühelos entfernen lassen, ohne daß der Gegenstand verletzt wird.

Zur Vorbereitung von Metallmatrizen zwecks Herstellung leichtablösbarer galvanischer Niederschläge übergießt man die Matrizen mit wässerigen Lösungen von durch Zusatz von chemischen Reagenzien unlöslich werdenden Stoffen wie Gelatine oder Leim, wobei der Überzug nur so dünn sein darf, daß dem Stromdurchgang kein wesentlicher Widerstand entgegengesetzt wird. Die Schicht widersteht Badtemperaturen, die höher sind als 50°. **(D. R. P. 315 711.)**

Zur elektrolytischen Erzeugung von Bronzeblechen kann man sich weinsaurer oder cyankalischer Bäder bedienen, wobei ein hoher Gehalt des Bades an freiem Alkali (jedoch weniger als 1 Mol. im Liter) nötig ist. Bei dieser Konzentration werden jedoch die Kupferanoden

passiv und zu gleicher Zeit zersetzen sich die weinsauren Bäder, da die Weinsäure oxydiert und die Kupfersalze nachfolgend reduziert werden. So ist die Lebensdauer der Bäder auf wenige Tage beschränkt. Aus dem ganzen Verhalten der gewonnenen Bronzebleche geht überhaupt hervor, daß es zweckmäßiger ist mit cyankalischen Bädern zu arbeiten. **(R. Kremann, C. Th. Suchy, J. Lorber und R. Maas, Wien. Monatsh. 35, 219.)**

Über elektrolytische Herstellung von Blattmetellen s. [405] u. **DRP. 89 289** [48.]

Eine besondere Vorrichtung zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen auf Zylindern oder anderen Rotationskörpern unter Druck ist in **D. R. P. 73 563** beschrieben.

Die anfänglich gebräuchliche Herstellung nahtloser Kupferröhren auf elektrolytischem Wege mit Verwendung von Dornen aus leicht schmelzbarer Metallmischung, die nach beendigter Rohrbildung herausgeschmolzen wird, beschreibt **Atmer in Z. Ver. d. Ing. 1894, 79.**

Über elektrolytische Herstellung von Metallröhren über Zylindern aus Schwefel oder Fett als Kern siehe **E. P. 14 624/1890.**

Eine ausführliche Beschreibung der elektrolytischen Herstellung nahtloser Kupferrohre besonders nach dem Verfahren der **D. R. P. 125 404** und **175 470** bringt **E. Krause in Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 305.**

Das Verfahren zur direkten Erzeugung von Rohren, Blechen und Drähten auf elektrolytischem Wege aus Kupfer unter Verwendung rotierender Kathoden beschreibt **W. Heym in Elektrochem. Zeitschr. 1909, 269.**

Über elektrolytische Herstellung von Metallumkleidungen (Röhren u. dgl.) auf nicht leitenden Körpern (Gummi, Asbest, Holz oder Pappe) mit einem Spielraum zwischen Überzug und Gegenstand, der die Ausdehnung des umkleideten Gegenstandes und des Überzuges gestattet, siehe **D. R. P. 241 279.**

Den Zentrifugalkupferprozeß zur Herstellung von Röhren, Blechen und Draht unter Verwendung rotierender Kathoden in einem Elektrolyten, der 12,5% Kupfersulfat und 13% Schwefelsäure enthält und bei 40° verwendet wird, ferner die Art der Anlagen und Kosten beschreibt **Sherard Cowper Coles in Elektrochem. a. Metallurg. Ind. 1908, 412.**

Die direkte Herstellung von Eisenröhren und Eisenblechen durch Elektrolyse von mit Eisen gesättigter, 20proz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff und ungelöstem Eisenoxyd bei 70° und einer Stromdichte von 0,11 Amp./qcm Kathodenoberfläche mit unlöslichen Anoden ist in **Elektrochem. Zeitschr. 1909, 254** und **277** beschrieben.

62. Leitendmachen nichtmetallischer Körper, Galvanoformen.

Will man Galvanoplastik auf Nichtmetallen ausführen, also auf Stoffen, die die Elektrizität schlecht oder gar nicht leiten, z. B. Glas, Porzellan, Papier, Gips, Gummi usw., so muß man sie leitend machen. Es geschieht dies durch Auftragen einer Schicht von Kupfer-, Messing-, meist Graphitstaub oder einer leitenden Lackschicht. Diese Schicht kann man auf Ton, Stein, Glas, Porzellan usw. direkt auftragen, alle Stoffe aber, die porös und dehnbar sind, wie Leder, Hartpapier, Gummi, Gips usw., muß man zuvor mit Paraffin, Wachs, Stearin oder ähnlichem tränken.

Die gebräuchlichste Methode des Leitendmachens ist jene mit Graphit, beschrieben im **E. P. vom 30. 10. 1873 (St. W. Wood).** Der Graphit wird mit Wasser, einem Bindemittel oder auch nach **D. R. P. 74 447** mit Milch angeschlämmt und mittels eines Pinsels aufgetragen.

Holzdruckstöcke werden am besten durch Einreiben mit zugespitztem Bleistift leitend gemacht, so daß jede Erhöhung und Vertiefung mit Graphit überzogen wird. **(D. Gewerbeztg. 1858, 279.)**

Zum Leitendmachen poröser, nicht metallischer Körper ohne vorherigen Lackanstrich imprägniert man die Gegenstände nach **D. R. P. 51 113** mit einer heißen, flüssigen Mischung von schwarzem Pech, etwas Naphthalin und 10—30% Reten und graphitiert dann wie üblich.

Die elektrolytische Herstellung leitender Niederschläge beruht auf der Tatsache, daß Kohleanoden in Elektrolyten, bei denen am positiven Pol Sauerstoff auftritt, Zersetzung erleiden, wobei der abgeschiedene Kohlenstoff sich auf der Kathode niederschlägt. Bei Verwendung von Schwefelsäure höherer Konzentration als 1 Tl. H_2SO_4 und 1 Tl. H_2O ist der Niederschlag nur bei Temperaturen über 60° zu erhalten, während in dem Maße, als die Verdünnung der Säure zunimmt, auch die Temperatur ermäßigt werden kann, so daß man mit 10proz. Schwefelsäure bei einer Spannung von nicht unter 2 Volt und einer Stromdichte von 0,5—1 Amp./qdm schon bei Zimmertemperatur dichte Kohleabscheidungen erhält, die der Einwirkung atmosphärischer Einflüsse widerstehen. **(D. R. P. 98 008.)**

Zur Herstellung leitender Überzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke überstreicht man die Nichtleiter nach **D. R. P. 122 664** mit einer Emulsion von Bronzepulver in 1½ Tl. Butter, ½ Tl. Erdöl und 1 Tl. Terpentinöl.

Zum Leitendmachen galvanoplastischer Formen aus nichtleitendem Material (Wachs oder Guttapercha) soll man diese nicht, wie es bis dahin geschah, nach dem Abformen mit aufgestäubtem Metall- oder Graphitpulver leitend machen, sondern die Formplatten in leichtklebrigem Zustande mit Bronzepulver bestreuen und dann erst behufs Formung pressen. Das Klebrigmachen der Platten bewirkt man durch Erwärmen bzw. durch Auftragen eines Lösungsmittels. **(D. R. P. 84 235.)**

Um nicht leitende Gegenstände für die galvanische Plattierung vorzubereiten, überzieht man sie nach D. R. P. 152 826 mit einer Harzlösung, die vor ihrem Trocknen mit dem Staube einer Zinn-Bleilegierung (Silberschliff) bestäubt wird, worauf man den getrockneten Gegenstand ohne Anwendung eines elektrischen Stromes durch Einbringen in ein Kupferbad mit einer hauchartigen Kupferschicht überzieht.

Nach E. P. 5372/93 überstreicht man die nichtleitenden Gegenstände mit einer Suspension von Kupferpulver in einer Harzlösung, spült mit Wasser ab und taucht den Körper während 5 Minuten in verdünnte wäßrige Silbernitratlösung, um die Oberfläche mit einem dünnen, gut leitenden Silberüberzug zu versehen.

Zum Überziehen nichtmetallischer Stoffe (Glas, Holz usw.) mit Metall überstreicht man den Gegenstand mit langsam trocknendem Firnis, bürstet auf die getrocknete, noch klebrige Schicht Kupferbronze auf und bringt den Gegenstand in eine Silbercyanidlösung mit hohem Silbergehalt und sehr geringem Gehalt an freiem Cyanid. Die so mit einem dünnen Silberüberzug versehene Ware wird dann wie üblich galvanisch metallisiert. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 980.**)

Um Wachs-, Guttapercha- und Gipsformen oder auch Früchte, Weichtiere usw. mit elektrisch leitender Oberfläche zu versehen, bestreicht man die Körper mit einer fast gesättigten, 9 proz. alkoholischen Silbernitratlösung, entfernt die überflüssige Silberlösung aus den Vertiefungen der Form mittels eines anderen Pinsels und bringt die noch feuchte Form in eine Schwefelwasserstoffgasatmosphäre, in der sich die Oberfläche sogleich mit einer sehr dünnen Schicht von Schwefelsilber bedeckt. Ist die Form trocken geworden, so wird sie sofort in das Kupferbad eingehängt, worin sie sich sehr bald mit einer festen Schicht Kupfer überzieht. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 69.)**

Oder: Die trockenen Formen werden mit erhitztem Stearin getränkt, hierauf mit einer Flüssigkeit, bestehend aus 1 Tl. Silberlösung, 10 Tl. Weingeist und etwas Schellack, befeuchtet und schließlich einer Schwefelwasserstoffatmosphäre ausgesetzt. **(Dingl. Journ. 153, 282.)**

Nach einer Abänderung des Verfahrens setzt man der alkoholischen Silbernitratlösung zwecks besseren Haftens an der wachsimprägnierten Gipsform überschüssiges Ammoniak zu und bringt die bestrichene Form dann erst in die H_2S-Atmosphäre. **(Dingl. Journ. 204, 487.)**

Nach M. Heeren, Dingl. Journ. 204, 487 befeuchtet man die Matrize mit einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 2 ccm Wasser, 2,5 g Ammoniak (spez. Gewicht 0,96) und 3 g absolutem Alkohol. Eine mit Formaldehyd versetzte Silbernitratlösung erzeugt auf dem mit Kollodium bestrichenen Nichtleiter ebenfalls eine leitende Silberschicht.

Um nichtleitende Körper mit einem festhaftenden Metallüberzug zu versehen, taucht man sie in schwachprozentiges, mit reduzierbaren Silbersalzen vermischtes Kollodium (auch Albumin, Leim oder Lack), reduziert das Silber dann unter Anwendung von Eisenoxydul, Pyrogallol oder Hydrochinon und überzieht die nunmehr mit einem dichten, feinen Silbermetallniederschlag versehenen Gegenstände wie üblich auf galvanischem Wege. **(D. R. P. 57 853.)**

Zur Erzeugung galvanischer Kupferabdrücke von Gelatine-Reliefmatrizen härtet man diese nach H. Hanisch, Dingl. Journ. 200, 314 zunächst in einer konzentrierten Tanninlösung, legt sie sodann in eine Silbernitratlösung und bestreicht sie im direkten Sonnenlicht mit einem gebogenen Kupferdraht, wobei sich fein verteiltes Silber niederschlägt. Dann trocknet man die Gelatineplatten ebenfalls im direkten Sonnenlicht, wäscht sie ab und erhält so einen dünnen leitenden Überzug, der bei der nunmehr erfolgenden galvanischen Verkupferung eine ausgezeichnete Wiedergabe auch der feinsten Details ermöglicht.

Auf eigenartige Weise ging Osann vor, um Gipsformen für galvanoplastische Zwecke leitend zu machen: Er tauchte den Gipsabdruck wiederholt in eine konzentrierte Kupfervitriollösung, ließ trocknen und hängte ihn an einem Faden in ein Glasgefäß, in dem aus Phosphor und Kalilauge Phosphorwasserstoffgas entwickelt wurde; hierbei bildet sich Phosphorkupfer, das den Abdruck vollkommen durchsetzt. Der so leitend gemachte Gegenstand wurde dann wie üblich galvanisch metallisiert. (Journ. f. prakt. Chem. 66, 254.)

Um Gips zu galvanoplastischen Zwecken mit Phosphor- und Silberlösung zu metallisieren, wird der Abguß nach **Dingl. Journ. 108, 130** zuerst in ein Bad von weißem Wachs getaucht und vom überschüssigen Wachs befreit. Es werden nun folgende Lösungen bereitet: 250 g Phosphor in 1000 g Schwefelkohlenstoff, und 100 g Silber in 200 g reiner Salpetersäure; die Silberlösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 1000 g destilliertem Wasser gelöst. Der Abguß wird zuerst in die Phosphorlösung getaucht, an der Luft so lange liegen gelassen, bis Phosphordämpfe sich zu entwickeln beginnen, und kommt dann in die Silberlösung. Man läßt abtropfen, wobei sich das Silber in seiner eigentümlichen Farbe reduziert; dies ist der Zeitpunkt, wo der Abguß in das galvanoplastische Bad eingesenkt wird. Bleibt der Abguß längere Zeit der Luft ausgesetzt, so wird er schwarz. — Die Phosphorlösung ist außerordentlich entzündlich und muß höchst vorsichtig aufbewahrt werden. Auf eine weniger umständliche und gefährliche Weise arbeitet man durch Einlegen des Abgusses in filtrierte Molken; Trocknen und Behandeln mit verdünnter Silberlösung. Dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, nehmen die Gegenstände eine braune Farbe an, worauf sie geeignet sind, in das galvanoplastische Bad eingelegt zu werden.

Über die Anwendung des Phosphorwasserstoffgases zur Darstellung von Formen zu galvanoplastischen Niederschlägen und über ein Verfahren zur Darstellung von zu galvanoplastischen Niederschlägen geeigneten Gipsabgüssen siehe **Elsners chem.-techn. Mitt. 1854—1856, 83.**

Ein umständliches Verfahren, nichtmetallische, galvanoplastisch zu kopierende Gegenstände leitend zu machen, ist ferner in **Dingl. Journ. 151, 463** beschrieben.

In einer Mitteilung über eine gefahrlose Bereitungsweise von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas **(Polyt. Notizbl. 1857, Nr. 8)** erwähnt **Böttger**, daß Phosphor, in eine konzentrierte Goldchloridlösung eingelegt, sich in kurzer Zeit mit einer dünnen Schicht von metallisch glänzendem Golde bedeckt, so daß möglicherweise ein Modell aus Phosphor dargestellt und auf diesem auf die angedeutete Weise metallisches Gold niedergeschlagen werden könnte; würde dann der Gegenstand erwärmt, so müßte der Phosphor schmelzen und auf diese Art eine hohle Figur von massivem Gold zurückbleiben.

63. Ausführungsbeispiele zur Herstellung von Galvanobronzen. Pflanzen, Insekten usw. metallisieren.

Über Versilberung von Gegenständen organischer Natur siehe **Elsner:** „Die galvanische Vergoldung und Versilberung" usw. Leipzig 1856.

Über Herstellung galvanischer Überzüge auf nicht leitenden Gegenständen siehe auch D. R. P. 65 819.

Eine erschöpfende Beschreibung der galvanoplastischen Reproduktion von Pflanzen und Tieren, die Herstellung des Kautschuklackes, die Graphitierung bzw. die Erzeugung der Gipsform über dem Vogelkörper, die Imprägnierung der Gipsteile mit Wachs usw. bringt **O. Mathey** in **D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 36 u. 37.**

Über galvanische Reproduktion empfindlicher Objekte (Blumen, Blätter, Insekten) siehe **Chem. Zentr.-Bl. 1876, 568.**

Nach **D. R. P. 47 200** empfiehlt es sich, die mit einer Metallschicht zu überziehenden Pflanzen- oder Tierkörper vor der Galvanisierung mit einer Substanz zu bestreichen (Glycerin, Chlorbarium, Kochsalz, Alaun, Salicylsäure usw. allein oder in Gemengen), die die Oberfläche dieser Gegenstände genügend widerstandsfähig macht und die Zellenform und die Straffheit der Formen erhält.

Zum Verkupfern oder Metallisieren von Käfern ist es wichtig, die große Brüchigkeit der getrockneten Substanz durch Eintauchen in gewöhnlichen Spirituslack, der mit 5 Tl. Spiritus verdünnt ist, zu vermindern, worauf man die noch feuchte Lackschicht sorgfältigst mit Bronzepulver oder Graphit einstäubt und die so überzogenen Objekte in das galvanische Bad einhängt. Als Elektrolyt eignet sich z. B. nach **Techn. Rundsch. 1906, 117** eine Lösung von 250 g Krystallsoda und 200 g doppeltschwefligsaurem Natron in 7 l warmem Wasser, der man 200 g neutrales essigsaures Kupferoxyd langsam unter Umrühren zusetzt, worauf man noch eine Lösung von 225 g Cyankalium in 3 l Wasser zufügt. Wenn die Lösung nicht farblos oder höchstens weingelb sein sollte, muß der Cyankaliumzusatz erhöht werden. Man elektrolysierte damals zweckmäßig mit 3 hintereinander geschalteten Meidingerelementen, legt die Gegenstände nur leicht auf, damit sie nicht festwachsen und bringt über ihnen innerhalb des Bades ein Kupferblech an.

Um natürliche Blumen auf galvanischem Wege mit einer Metallschicht zu überziehen, bestreicht man sie nach **H. Bourquin, Allg. Techn. Korresp. v. 30. Dez. 1907** zunächst mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber und setzt sie sodann dem Sonnenlichte aus, so daß sich das Silber als feines, schwarzes Pulver niederschlägt. Die so genügend leitend gemachten Blumen werden wie üblich galvanisiert.

Man kann nach einer Angabe von **E. Beutel** auch in der Weise verfahren, daß man die Poren der gutgetrockneten Pflanzenteile oder ähnlichen Objekte mit einem Lack schließt und auf diese Lackschicht, um das Objekt leitend zu machen, eine Bronzetinktur aufträgt, die aus 100 Tl. Guttapercha, 250 Tl. Schwefelkohlenstoff, derselben Menge Benzol, 500 Tl. Erdölbenzin und gereinigtem Bronzepulver besteht.

Über Herstellung von Galvanobronzen berichtet **G. Buchner** in **Elektrochem. Zeitschr. 1909, Heft 1.** Galvanobronzen werden hergestellt durch Überziehen von Gipsgegenständen mit einer Kupferschicht auf galvanischem Wege. Die Arbeit beginnt mit der Imprägnierung des Gipskörpers, d. h. man verschließt die Poren des Gipses durch Eintauchen in geschmolzenes Ceresin, das bei billigeren Waren auch zum Teil durch Kolophonium oder durch nicht gebleichten Ozokerit ersetzt werden kann. Hierauf werden die erkalteten Gegenstände, nachdem man an geeigneten Stellen zur Aufhängung in das Bad Kupferschrauben befestigt hat, mit einem Lack überpinselt, den man durch Auflösen von 25 g Guttapercha in 75 g Chloroform unter Zusatz von 100 g Benzol erhält. Die so vorbereiteten Gegenstände werden mit einem Brei von reinem Galvanographit und verdünntem Spiritus bestrichen, worauf man die absolute Abdeckung mit einer leitenden Schicht noch verstärkt, indem man eine Suspension von reinstem Kupferpulver in dem oben angeführten Guttaperchalack besonders in den Tiefen und an den schwer zugänglichen Stellen des Gegenstandes auflegt. Schließlich werden die vollkommen staubfreien Gegenstände in den Elektrolyten gebracht, der während der Elektrolyse zur Verhinderung der Bildung von Luftblasen in konstanter Bewegung erhalten wird. Man verwendet Anoden, die in feinen Gazestoff eingehüllt sind, um ein Abfallen von Anodenteilchen zu verhindern, die sich auf den Gegenständen festsetzen würden. Zweckmäßig werden die Gegenstände vor dem Einhängen zunächst in einem Kupferbade benetzt, das einige Prozente Alkohol enthält. Bezüglich der Störungen, die während der Arbeit auftreten können, sei auf die Originalarbeit verwiesen, ebenso bezüglich verschiedener Zusätze, wie Alkohol oder Gelatine, die man dem Elektrolyten zufügt. Die fertigen, verkupferten, gewaschenen Gegenstände können dann noch entsprechend gefärbt werden.

Über ein Verfahren zur Herstellung von Kupferniederschlägen auf Wachs- oder Plastilinreliefs, bei dem das Original nicht beschädigt wird, siehe **A. Hammer**, Ref. in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 378.** Von dem Original, das mit Olivenöl schwach eingefettet wird, nimmt man zunächst einen Gipsabguß, den man, mit einem dichten Zinkblechrand versehen, noch feucht zur Herstellung des Positivs mit einem geschmolzenen Gemenge von 12 Tl. Wachs, 4 Tl. Asphalt, 4 Tl. Stearin, etwas Lampenruß und 2 Tl. Talg ausgießt. Das so erhaltene Wachsmodell wird dann graphitiert und nach den üblichen Methoden (siehe oben) verkupfert, d. h. man befestigt an der Bildfläche des Modells einen Kupferdraht, an dem man es in den Elektrolyten einhängt und galvanisiert. Nach 24 Stunden legt man das verkupferte Wachsmodell mit der verkupferten Seite nach oben auf eine Unterlage, versieht es mit einem Rande und übergießt, um die Kupfer haut festzuhalten, mit einer Guttaperchamasse, die durch Zusammenschmelzen von 3 Tl. Leinöl, 1 Tl. Stearin, 2 Tl. Schusterpech, 10 Tl. geweichter Guttapercha und 5 Tl. Balata erhalten wird. Nach dem Erkalten löst man das Wachs zweckmäßig durch Einschneiden von der Kupferhaut ab und erhält so eine in Guttapercha eingebettete Kupferschicht, die nunmehr zur Herstellung des Positivs zunächst versilbert wird. Das Versilbern kann durch Anreiben erfolgen, oder dadurch, daß man das Objekt in ein Versilberungsbad legt und die Kupferhaut mit einem blanken Zinkstäbchen berührt. Man umgibt nunmehr das Negativ ebenso wie man es vorher mit der Wachsform getan hat, mit einem Kupferdraht, verbindet ihn mittels Graphits leitend mit der Silberschicht und verkupfert galvanisch, bis der neugebildete Niederschlag etwa 1 mm dick ist, entfernt dann aus dem Bade, trennt zunächst durch Erwärmen die Guttapercha ab und zieht dann die Kupferhaut mittels einer Zange von der Oberfläche des starken Niederschlages herunter. Das erhaltene Positiv wird dann noch am Rande geglättet und ev. weiter bearbeitet. Die oben angeführte Guttaperchamasse eignet sich auch als Abformmittel für die Vervielfältigung der Kupferniederschläge und soll sich sehr gut bewährt haben.

Über Herstellung von Metallniederschlägen auf graphitierten Wachsflächen siehe **Elektrochem. Zeitschr. 1912, 53.**

Zur Herstellung einer leitenden Schicht auf Nichtleitern für die folgende Galvanisierung legt man den Körper nach **P. Cazeneuve, Chem. Zentr.-Bl. 1876, 568** in eine 10proz. Lösung von Silbernitrat in Methylalkohol, der man zur Vermeidung der Reduktion des Nitrates 3% Salpetersäure zusetzt. Nach einiger Zeit nimmt man den Gegenstand aus der Lösung heraus, läßt abtropfen, trocknet rasch, bringt noch feucht in eine Ammoniakatmosphäre, trocknet vollständig und zerstört das sehr leicht reduzierbare Silber-Ammoniakdoppelsalz dadurch, daß man den Gegenstand in einem Gefäße mit Doppelboden Quecksilberdämpfen aussetzt, die man durch Überleiten von Wasserdämpfen über Quecksilber erzeugt. Nach kurzer Zeit ist der Gegenstand vollständig metallisiert. Man kann so sehr empfindliche Objekte, die, wie beispielsweise Blätter, Blumen oder Insekten nicht graphitiert werden können, zur galvanischen Verkupferung mit einer leitenden Schicht überziehen.

In einfacher Weise kann man, wie **F. Zimmermann** in **Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. 1912, 306** beschreibt, mittels Matrizen aus Stanniol sehr gleichmäßige, gut ausgebildete Kopien von Münzen oder anderen Gegenständen, z. B. von Tannenzweigen, Postkarten mit Reliefdruck usw. erhalten: Man drückt ein glattes Stanniolblatt auf die Münze, bis ein scharfer Abdruck erhalten wird und betropft diesen Abdruck, der auf der Münze liegen bleibt, mit Wachs. Wenn dieses erstarrt ist, wird die erhaltene Matrize abgenommen und in der Runde bis auf einen Streifen, der stehen bleibt, beschnitten, worauf man einen isolierten Kupferdraht durch das Wachs durchsteckt und mit dem blank gemachten Ende an dem vorstehenden Stanniol befestigt. In dieser Form wird die Matrize samt dem Draht in den galvanoplastischen Apparat gebracht und man erhält nach etwa 2 Tagen eine kräftige Kupferkopie, die man vom Wachs befreit und mit Kreide und Rehleder putzt.

Zur Herstellung leitender Formen für galvanoplastische Wiedergabe empfiehlt **Jordan** im **Polyt. Notizbl. 1856, Nr. 18** ein einfaches Verfahren: Man gießt eine Legierung von 3 Tl. Zinn, 5 Tl. Blei und 8 Tl. Wismut in geschmolzenem Zustande auf eine eiserne Platte und läßt die zu reproduzierende Münze unmittelbar nach dem Ausgießen aus einiger Höhe auf die geschmolzene Metalloberfläche fallen; der erhaltene Abdruck gibt jedes Detail des Originales wieder und eignet sich direkt zur Reproduktion.

Nach **D. R. P. 57 687** soll das Mondsche Verfahren der Vernickelung verschiedener Gegenstände mit den Dämpfen des Nickelkohlenoxyds auch geeignet sein, Abdrücke dieser Gegenstände in Nickel herzustellen, ähnlich jenen, wie sie durch Galvanoplastik erzeugt werden.

Diese letzteren Verfahren reichen bereits in das Gebiet der „Mechanischen Reproduktionsverfahren“, das im **II. Bd.** Aufnahme fand.

64. Allgemeines über Kontaktmetallisierung.

Die Bildung der Metallniederschläge, die durch Eintauchen, Ansieden oder Anreiben (Kontaktverfahren) erzeugt werden, beruht auf folgendem Vorgang: Metalle mit hoher elektrolytischer Lösungstension scheiden Metalle mit niedrigerem Lösungsdruck aus ihren Salzlösungen ab, wobei sie selbst in Lösung gehen. Bringt man z. B. ein Stück Zink in eine Kupfersalzlösung von geeigneter Zusammensetzung und Konzentration, so wird Kupfer in gleichmäßiger, dünner Schicht auf dem Zink niedergeschlagen, während sich gleichzeitig ein Teil des Zinkes

auflöst. Der Vorgang läuft so lange, bis ein zusammenhängender Kupferüberzug vorhanden ist, da dann von dem Zink nichts mehr in Lösung gehen kann; infolgedessen kann nur eine recht dünne Metallschicht erzeugt werden. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Metalle sich gegenseitig aus ihren Salzlösungen verdrängen, kommt in der sog. Spannungsreihe zum Ausdruck, wobei jedes linksstehende Metall die rechts von ihm stehenden ausscheidet: +K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, As, Bi, Sb, Hg, Ag, Pd, Pt, Au— d. h., es sind die linken Metalle elektropositiver als die rechtsstehenden. Allerdings gilt diese Spannungsreihe nur bei Lösungen starker Säuren, da die Konzentration der Ionen groß sein muß. Bei cyankalischen Lösungen ist dies nicht der Fall, und so wird aus diesen beispielsweise Silber wohl durch Kupfer, aber nicht durch Eisen ausgefällt. Wenig elektropositive Metalle scheiden oft beim bloßen Eintauchen ein anderes Metall nicht aus seinen Lösungen aus, wohl aber, wenn sie mit einem stark elektropositiven Metall in Kontakt (Berührung) sind. Als solche Kontaktmetalle verwendet man Eisen, Zink, Cadmium, Aluminium, neuerdings wohl auch Magnesium.

Von Tauchverfahren spricht man, wenn die Gegenstände lediglich durch längeres Eintauchen in eine Lösung mit einer Metallschicht überzogen werden, von Ansieden oder Sudverfahren dann, wenn die Lösung dabei erhitzt wird. Beim Anreiben oder Aufpinseln aber wird ein Metall von höherem Lösungsdruck mit der Salzlösung eines von niedrigerem gerieben oder bepinselt. Bei allen diesen Verfahren findet ohne äußere Stromquelle eine Galvanisierung statt.

Bei den Kontaktverfahren muß der Elektrolyt gut leitend sein und das Kontaktmetall lösen. Die Leitfähigkeit wird erhöht durch einen Überschuß an Cyankalium und durch Zusatz von Chlorammonium oder Chlornatrium. Die Löslichkeit des Kontaktmetalles wird befördert dadurch, daß man das Bad stets genügend alkalisch hält.

Die auf dem Kontaktwege hergestellten Metallniederschläge sind, wie auch **Langbein** in seinem Handbuche angibt, so dünn, daß sie wegen ihrer Widerstandslosigkeit gegen atmosphärische und mechanische Einflüsse für viele Zwecke gar nicht in Betracht kommen. Ihre geringe Dicke ist der Eigenschaft der neugebildeten Schicht zuzuschreiben, keine Ausscheidung des neuen Metalles aus der zugehörigen Flüssigkeit mehr zu gestatten, wenn einmal das Grundmetall völlig überdeckt ist. Widerstandsfähige Schichten können daher nur auf galvanischem, nie auf chemischem Wege erzeugt werden. Ein weiterer Nachteil ist der unnötig hohe Metallverbrauch, der dann entsteht, wenn man zur Ausscheidung ein zweites Kontaktmetall benötigt, das sich natürlich gerade so wie die Waren mit dem ausfallenden Metall überzieht.

In **Elektrochem. Zeitschr. 18, 144** beschreibt **Hildebrandt** einige neuere Verfahren des Versilberns, Vergoldens, Verzinnens und der Herstellung von Messingniederschlägen auf verschiedenen Metallen mittels Anreibeflüssigkeiten. Siehe auch **S. 175** desselben Jahrg. Vgl. **D. R. P. 127 464** u. **Zusatz 128 318** u. **128 319:** Herstellung von Metallniederschlägen (Gold, Silber, Zinn, Blei usw.) unter Benützung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten in stark cyankalium- ev. auch alkalipyrophosphathaltigem Bade.

Verfahren zur Verzinnung, Verkupferung, Versilberung und Vergoldung für Messing, Kupfer, Neusilber, Eisen, Stahl, Zink usw. auf nassem Wege beschreibt **C. Paul** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1873, 91.**

Zur Erzeugung metallischer Niederschläge auf Metallen ohne äußere Stromzuführung kocht man die Gegenstände nach **D. R. P. 113 452** in Bädern, die Salze des niederzuschlagenden Metalles und Salze der elektropositiveren Metalle gelöst enthalten; letztere (Eisen, Zink, Mangan, Aluminium, Magnesium usw.) müssen die Eigenschaft haben, zwischen dem eingetauchten Metall und sich selbst einen elektrischen Strom zu erzeugen. Sie stellen dann den positiven Pol dar, der eingetauchte Gegenstand den negativen. Das negativere Metall (Blei, Zink, Nickel, Eisen usw.) scheidet sich dann so lange aus, als der zu überziehende Metallgegenstand in der Badflüssigkeit hängt.

65. Nickel-, Kobalt-, Neusilber-, Kupfer-, Aluminiumkontaktmetallisierung.

Die ersten sirup- oder salbenförmigen Metallisierungspräparate, z. B. Pfeifenton und Cyankupfer zum Verkupfern von Zink, beschrieb **A. Ott** in **D. illustr. Gewerbeztg. 1862.**

Über das Vernickeln verschiedener Metalle durch Ansieden bringt **Fr. Štolba** in **Dingl. Journ. 201, 145, 148** u. **222, 395** ausführliche Mitteilungen: Man verzinkt den Gegenstand zunächst in einer kochenden, mit etwas Salzsäure geklärten, verdünnten Chlorzinklösung, der man etwas Zinkpulver zusetzt und fügt der Flüssigkeit nun bis zur deutlichen Grünfärbung Nickelsalz und ferner kleine Zinkblechabschnitte zu, worauf nach etwa 15 Minuten langem Kochen der Gegenstände in dieser Lösung die vollkommene Vernicklung erfolgt. Sie werden dann gewaschen und mit Schlemmkreide geputzt. Auf ähnliche Weise kann man die Metalle auch mit Kobalt überziehen.

Metallüberzüge lassen sich im Kontaktverfahren nach **D. R. P. 84 298** besser als mit Zink mit Aluminium als Kontaktmetall herstellen. Die Metallüberzüge sollen sich durch hohen Glanz auszeichnen und keiner weiteren Behandlung bedürfen. Die Gegenstände werden z. B. in einem Aluminiumsieb in eine Lösung von 20 Tl. schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak und 40 Tl. Salmiak in 60 Tl. Wasser eingehängt.

Zur Herstellung von Nickelniederschlägen bei Benützung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten erweist sich nach **D. R. P. 127 464** ein Bad am geeignetsten, das in 30 l Wasser, 400 g Nickelchlorür, 700 g Natriumpyrophosphat, 600 g Salmiak und je 250 g Soda und Ammonium-

carbonat enthält. Der Salmiak dient als Leitsalz, die Carbonate stellen die erforderliche alkalische Reaktion des Bades her und erzeugen durch ihre Einwirkung auf das Kontaktmetall den lokalen Strom, das Phosphat bewirkt die Bildung blanker Oberflächen. Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Bade außer den zu zersetzenden Metallsalzen und den bekannten Leitsalzen (Salmiak, Sulfate und Citrate von Alkalien) bis zur alkalischen Reaktion Ätznatron zu. Dadurch wird, wenn man für stete Alkalität des Bades sorgt, die Lebensdauer des Nickelbades erheblich vergrößert; zugleich ersetzt man die Phosphate des Hauptverfahrens durch die billige Natronlauge. **(D. R. P. 172 921.)** Eine derartige unter dem Namen „Autovolt" im Handel befindliche Vernicklungsflüssigkeit besteht nach **Techn. Rundsch. 1909, 729** aus einer Lösung von 13,5 g Nickelchlorür, 23,5 g Natriumphosphat, 20 g Salmiak und je 8,5 g Soda und Ammoniumcarbonat. Als Kontaktmetall dienen Aluminium oder Magnesium.

Zur Plattierung von Metallen durch Anreiben wird nach **A. P. 970755 u. 970 852** eine besonders hergestellte Mischung (Galvanit) mittels eines feuchten Tuches auf die Metalloberfläche aufgetragen und so lange verrieben, bis das Metall genügend plattiert ist. Der „Galvanit" für Nickelplattierungen besteht aus 60 Tl. Nickelammoniumsulfat, 3 Tl. Magnesium, 30 Tl. Kreide und 7 Tl. Talkum.

Zum Vernickeln von Metallgegenständen durch Anreiben werden sie nach **D. R. P. 128 863** zunächst durch Bestreichen mit einer Lösung von 20 Tl. Kupfervitriol und 5 Tl. Schwefelsäure in 100 Tl. Wasser schwach verkupfert und sodann mit einer Lösung von 6 Tl. Nickel, 3 Tl. Zinn, 1 Tl. Eisen in 100 Tl. Salzsäure und 3 Tl. Schwefelsäure überstrichen. Reibt man nun den Metallgegenstand mit einem mit Zinkpulver bestäubten Staublappen ein, so bildet sich ein galvanisches Element mit Kupfer- und Zinkelektroden und das Nickel schlägt sich nieder. Das Verfahren ist wenigstens zweimal zu wiederholen.

Nach **D. R. P. 230 982** werden Aluminium, Zink, Zinn, Magnesium oder deren Legierungen brüniert oder schwarz gefärbt, wenn man sie warm oder kalt mit einer alkalischen oder neutralen Lösung eines Kobaltsalzes bestreicht und sodann je nach der gewünschten Nüance mehr oder weniger stark glüht. Durch Wiederholung des Verfahrens erhält man einen sehr fest haftenden schwarzen Kobaltüberzug, dessen Stärke und Abtönung man durch Abänderung der Kobaltsalzmenge und der Glühtemperatur beliebig verändern kann.

Über die Herstellung von Neusilberplattierungen durch Ansieden siehe **R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. i. Nürnb. 78, 57.**

Über Kontaktverkupferung des Eisens, Stahls oder Zinks mit Zinnsalz- und folgend Kupferoxydammoniaklösung, siehe **Gräger, Dingl. Journ. 185, 479.**

Ein weiteres Kontaktverfahren zum Überziehen der Metalle mit einer festhaftenden, glänzenden Schicht anderer Metalle, von **Fr. Weil**, ist in **Dingl. Journ. 177, 40** beschrieben. Zur Verkupferung von Eisen oder Stahl bringt man den Gegenstand, z. B. in eine Lösung von 350 g Kupfervitriol, 1500 g Seignettesalz, 800 g Ätznatron (50—60proz.) in 10 l Wasser und berührt ihn mit Zink oder Blei. — Zur Wiederbelebung des Bades befreit man es durch Zusatz von Schwefelnatrium vom Zink und setzt der Flüssigkeit die entsprechende Menge Kupfervitriol zu. Ein ebenfalls alkalisches Verzinkungsbad (Berühren der in konzentrierte Lauge eingelegten Kupfergegenstände mit Zink) wird bei 100°, ein Verbleiungs- oder Verzinnungsbad bei 50—100° angewandt.

Zum Überziehen der verschiedenartigsten Gegenstände mit Kupfer, zur Erzeugung von Lüsterfarben, zum Einbrennen von Kupfer auf keramischen Stoffen oder in Glasuren, zum Überziehen von Asbestdichtungen, zur Gewinnung von Kontaktsubstanzen oder zur Erzeugung leitender Schichten auf Elektroden, als Ersatz für galvanische Verkupferung oder zur Herstellung von Kupfermatrizen verwendet man ameisensaures Kupfer als solches oder sein Bildungsgemisch, bestehend aus einem Gemenge von benzoesaurem Kupfer und Ammonium- oder Hydrazinformiat und bewirkt die Kupferabscheidung durch Erhitzen der gleichmäßig verteilten Masse unter Ausschluß von Luft bei gleichzeitiger Anwendung von Druck vor oder während der Behandlung. **(D. R. P. 318 402.)**

Zur Erzeugung von Aluminiumüberzügen auf Metallen, die härter sind als Aluminium, hält man die anzureibenden Gegenstände, nachdem man sie mit Aluminium angeschliffen hat, gegen rotierende Aluminiumschleifscheiben. **(D. R. P. 314 790.)**

66. Zinn-, Blei-, Zink-, Wismutkontaktmetallisierung.

Über eine Methode der Kontaktverzinnung in einer Lösung von 1 Tl. Zinnchlorür, 74 Tl. Salmiak und 1 Tl. Kochsalz in 2 T. Salpetersäure, gemischt mit 4 Tl. Salzsäure, siehe **Polyt. Notizbl. 1857, Nr. 22.**

Über Verzinnung mittels „Argentine" oder Zinnschwamm siehe **E. Puscher, Kunst u. Gew. 1882, 156.**

Zum Verzinnen von Kupfer, Messing oder Eisen auf nassem Wege überstreicht man die Gegenstände nach **F. Stolba, Dingl. Journ. 198, 308** zunächst mit einer 5—10proz. Lösung von Zinnchlorür, der man ein wenig Weinstein zusetzt und reibt sie dann kräftig mit Zinkstaub ein, worauf die Verzinnung sofort erfolgt. Die Gegenstände werden dann mit Wasser abgespült und mit Schlämmkreide geputzt. Man erhält so Zinnüberzüge, die bei Versuchsobjekten noch nach 2 Jahren vollkommen fest hafteten.

Zum Verzinnen auf kaltem Wege beizt man nach **D. R. P. 14 917** die alkalisch gereinigten Gegenstände in 15—20 proz. Schwefelsäure, reibt sie mit Sand sorgfältig ab, umgibt sie mit Zinkstreifen und legt sie während 8 Stunden oder ev. noch länger in ein Bad, das in 100 l Wasser 200—300 g Zinnsalz, 300 g Alaun und 200 g Weinstein enthält. Dann spült man die verzinnten Gegenstände ab und wäscht sie in Wasser, das im Liter 8—10% kohlensaure Magnesia enthält. Vgl. **Dingl. Journ. 146, 394.**

Zur Anreibeverzinnung oder -versilberung oder auch zum Putzen von weißen Metallen eignet sich ein Gemisch von polierenden Bestandteilen, wie Kreide, Salmiak, Kochsalz u. Weinstein, mit geringen Mengen Zink, Chlorsilber und Zinnchlorür. **(D. R. P. 189 879.)**

Zur Kontaktverzinnung von Eisen und Stahlwaren verwendet man eine wässerige Lösung von Ammoniakalaun und Zinnchlorür, in der man die Gegenstände bei Gegenwart von Zinkblechen kocht. Man erhält auf Kupfer, Messing und Bronze wesentlich stärkere Zinnüberzüge, als wenn man Zinnbleche verwendet. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 105, 5.)**

Zur Erzeugung von Bleiüberzügen kann man die Metalle auch in saure oder alkalische Kontaktbleibäder tauchen, denen man geringe Mengen Catechu zusetzt. Man arbeitet z. B. mit einem 0,25% saures Bleisalz und 0,01% Catechu enthaltendem Bade oder mit alkalischen Flüssigkeiten, die bei 5% Ätzalkaligehalt 0,5% Bleiglätte und ebenfalls 0,01% Catechu enthalten. **(D. R. P. 314 789.)**

Ein Metallaufstrichverfahren, nach dem man durch Aufstreichen einer Suspension feinverteilter Metalle oder Legierungen in einer passenden Flüssigkeit festhaftende, einschmelzbare Überzüge erzielt, beschreibt **E. Schneckenberg in Elektrochem. Zeitschr. 18, 53.** Als Legierungen kommen vor allem, je nach dem Verwendungszweck, verschiedene Mengen von Zinn und Blei in Betracht, die man in staubfein gemahlenem Zustande mit Wasser oder Spiritus, unter Zusatz von Salmiak, Kreide u. dgl., zu einem streichfertigen Brei anrührt, diesen auf den Gegenstand aufträgt, mit einer offenen Flamme zum Schmelzen erhitzt und schließlich erkalten läßt. Zur Entfernung gebildeter Salze und Verunreinigungen werden die Gegenstände dann mit Wasser gewaschen. Gefäße für Nahrungsmittel erhalten so einen Überzug aus reinem Zinn, zur Herstellung säurebeständiger Überzüge verwendet man eine Legierung aus 66 Tl. Zinn und 34 Tl. Blei oder umgekehrt. Als Schutz gegen Seewasser besteht der Überzug aus 70 Tl. Zinn und 23 Tl. Blei oder aus 35 Tl. Zinn, 15 Tl. Blei und 50 Tl. Zink. Dieses Aufstreichpulver ist als „Epicassit" im Handel.

Über eine neue derartige galvanische Verreibmasse wird ferner in **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 86** berichtet.

Zum Verzinnen und Verbleien eignet sich auch die Mischung von Metallpulver, einem Desoxydationsmittel und Wasser, Sprit oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit, die unterhalb des Metallschmelzpunktes siedet. **(D. R. P. 209 030.)**

Zum Niederschlagen eines Metalles auf einem anderen verwendet man das niederzuschlagende Metall zusammen mit einem im feuchten Zustande als Elektrolyt wirkenden Salz (Ammonium), ferner mit einem als Anode wirkenden, elektropositiveren Metall (Magnesium) und Mitteln, die ein vorzeitiges Einwirken der Bestandteile aufeinander, besonders auf das niederzuschlagende Metall verhindern, wie z. B. Talk, Speckstein, Kreide usw. Um z. B. Zink niederzuschlagen, mischt man 15 Tl. Handelszinkstaub, 5 Tl. Ammonsulfat, 1 Tl. Magnesium, 10 Tl. Kreide und 2,5 Tl. Speckstein. Für andere Metalle kann man noch Borsäure oder Weinstein bzw. Natriumcarbonat, evtl. auch Kohlenhydrate zusetzen. Die Masse ist unbegrenzt haltbar und gibt, auf den leitenden metallischen Körper aufgestrichen, sofort den gewünschten Zinküberzug. **(D. R. P. 242 114.)**

Kleinere Gegenstände werden mit Erfolg durch Ansieden verzinkt, da man auf diesem Wege wesentlich dauerhaftere Überzüge erhält als mit galvanischen Methoden. So wiesen z. B. nach Beobachtungen von **E. S. Mowry** verzinkte eiserne Schindeldachnägel nach 21 Jahre langer Verwendung noch keine Spur von Rost auf, während die elektrolytisch verzinkten Nägel schon nach 3 Jahren mit dickem Rost bedeckt waren. **(Iron Age 1906.)**

Zum Überziehen von Eisen, Kupfer und Messing mit einer Wismutschicht taucht man die Fläche in eine Lösung von Wismutjodid oder -bromid in Jod- bzw. Bromalkalien und Säuren. Die Jodidlösung gibt auf Eisen, Messing und auch Kupfer einen matten Überzug, der nach Entfernung der oberen lockeren Schicht beim Reiben mit einem Tuch durchaus fest haftet und den Einwirkungen der Atmosphärilien ebenfalls Widerstand entgegensetzt. **(D. R. P. 302 816.)**

67. Silber- und Goldkontaktmetallisierung.

Die Kontakt-Edelmetallisierungsverfahren sind nur ein Notbehelf, einwandfreie Vergoldungen oder Versilberungen sind auf diesem Wege nicht ausführbar; immerhin werden die verschiedenen Verfahren für billige Massenwaren, zum Ausbessern der abgegriffenen dünnen Vergoldung auf Messingwaren usw. angewandt. Man arbeitet dann z. B. mit einer Lösung bzw. Suspension von 20 g Goldchlorid und 100 g Schlämmkreide in 100 ccm Wasser, in der 40—60 g Cyankalium und 5 g Weinstein gelöst sind. Man kann auch von trockenem Goldpulver ausgehen und dieses mit einem angekohlten Korken, den man mit etwas Salzwasser oder Essig befeuchtet, auf den Gegenstand aufreiben. Zur Herstellung des Goldpulvers löst man 3,5 g Feingold in 30 ccm Salzsäure und 10 ccm Salpetersäure (beide chemisch rein) und fügt 1 g Salpeter und 3,5 g Salmiak

hinzu. Dann dampft man die Flüssigkeit zur Hälfte ein, verdünnt mit 200 g destilliertem Wasser und läßt die Lösung erkalten. Man taucht nun 5 Lappen von ca. 45 qcm in die Lösung, läßt sie trocknen und verbrennt sie auf einem Teller mit etwas Spiritus. Der Zunder wird zu feinem Pulver zerrieben und stellt das Anreibevergoldungspräparat dar. Das erhaltene, fein verteilte metallische Gold wird dann mit dem nur mäßig angefeuchteten Kork aufgerieben und man erhält bei richtiger Ausführung einen Überzug, den man mit einiger Vorsicht mit dem Stahl polieren kann. Zur Bereitung des Anreibesilberpräparates verreibt und mischt man im Mörser 1 Tl. Silberchlorid, 8 Tl. Weinstein, 1 Tl. Kochsalz und 1 Tl. Alaun. **(Nicolaus, Elektrochem. Zeitschr. 18, 353.)**

Über diese Vergoldungs- und Versilberungspulver, die als „Trisalyte" in den Handel kommen und durch bloßes Auflösen in Wasser sofort einen gebrauchsfertigen, stark leitfähigen und reinen Elektrolyten liefern, siehe **Edelmet.-Ind. 1912, 341.** Diese Trisalyte von stets konstantem Metallgehalt eignen sich außer zum direkten galvanischen Prozeß auch zur Herstellung aller Metallfärbungen und zeichnen sich durch ihre lange Gebrauchsfähigkeit, die Einfachheit ihrer Anwendung und die Gefahrlosigkeit ihrer Handhabung aus.

Mit den ähnlichen „Galvanit"-Präparaten kann man schon recht gelb gewordene Alfenidewaren mit einem festen Silberniederschlag versehen, und auch vernickelte Gegenstände lassen sich in ihren schadhaften Stellen mit Nickelgalvanit wieder auffrischen. **(G. Nicolaus, Elektrochem. Zeitschr. 1910, 148.)**

Ein altes Kontaktvergoldungsbad enthielt: 400 g pyrophosphorsaures Natron, 5 g neutrales Goldchlorid und 5 l Wasser. Die Lösung wird erwärmt und ist bis zur gänzlichen Erschöpfung wirksam. Mit phosphorsaurem Natron gelingt der Versuch nicht. — Kontaktversilberungsbad: 1 l Wasser, 1 kg doppeltschwefligsaures Natron, 100 g irgendeines löslichen Silbersalzes. Die Lösung wird kalt angewandt. Die Gegenstände werden sorgfältig gereinigt, einige Zeit in die Flüssigkeit getaucht, mit sodahaltigem Wasser gewaschen und mit Sägespänen getrocknet. Die Flüssigkeit ist vor Licht geschützt aufzubewahren und von Zeit zu Zeit zu filtrieren. Durch Versetzen der Versilberungsflüssigkeit mit etwas Ammoniak und so viel geschlämmter Kieselkreide, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist, erhält man eine Versilberungspaste. **(Preuß. Gewerbever.-Bl. 1848, 13.)**

Ein ganz analoges Verfahren mit einer Anreibelösung, die außer Chlorsilber und Schlämmkreide Natriumhyposulfit und Salmiakgeist als Reduktionsmittel enthält, wurde später durch **D. R. P. 173 912** geschützt.

Über ein Verfahren der Versilberung von Metallen durch Bestreichen mit einem Gemenge von Silberpulver und Cyankalium und nachfolgendes Eintauchen in eine alkalische Traubenzucker-Gallussäurelösung und in eine Silberlösung siehe **Becker in Dingl. Journ. 147, 214.**

Zur Vergoldung und Versilberung von Metallen durch Aufstreichen einer kalten Lösung verwendete man nach **Peyraud und Martin, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1855, 62** früher eine Lösung von Goldchlorid (aus 10 g Gold gelöst in Königswasser, eingedampft und verdünnt mit 20 g Wasser), 60 g Cyankalium und 80 ccm Wasser, die man mit 100 g Schlemmkreide und 5 g Weinstein zu einem dicken Brei anrührte, den man auf den zu vergoldenden, vorher verzinkten Gegenstand aufstrich. Letzterer brauchte dann nur gewaschen zu werden, worauf die haltbare Vergoldung sichtbar wurde. Ähnlich verfuhr man bei Versilberung von Metallen. Das vorherige Verzinken der Stücke erfolgte in der Weise, daß man sie in einer Lösung von Zinkchlorid und Salzsäure einige Minuten kochte oder die Gegenstände in ein kochendes Gemenge von Zink und Salmiaklösung eintauchte.

Um Gegenstände von Kupfer, Messing, Neusilber und deren Legierungen, sowie schadhafte Stellen von versilberten Objekten zu versilbern, bestreicht man die Stücke mit einer verdünnten Lösung von Kaliumsilbercyanür und verreibt die Stellen sofort mit oxydfreien Zinkfeilspänen. Man spült die versilberte Stelle mit destilliertem Wasser und trocknet sie mit einem leinenen Tuche ab. Auf dieselbe Weise kann Eisen versilbert werden, wenn es vorher durch Überstreichen mit Kaliumkupfercyanürlösung verkupfert wurde. **(Polyt. Notizbl. 1865, Nr. 16.)**

Ein Verfahren zur Innenversilberung bleierner Röhren ist im **Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 1162** beschrieben.

Über Goldplattierung siehe die interessante Arbeit von **Winkler in D. Ind.-Ztg. 1872, 412 u. 423.**

Weitere ältere Verfahren der Vergoldung und Versilberung verschiedener Metalle sind in **Dingl. Journ. 137, 118 u. 372** angegeben.

Nach **D. R. P. 118 922** verwendet man eine Mischung von Chlorsilber, Alkalisalzen und reduzierbaren Metallchloriden zur Anreibeversilberung, nach **Zusatz D. R. P. 122 908** können die Alkalisalze zur Erhöhung der Wirkung des Gemisches durch die Chloride des Calciums, Magnesiums, Zinks oder Aluminiums ersetzt werden. Vgl. **D. R. P. 189 879 [66].**

Nach **F. P. 452 886** versilbert man Metalle oder Legierungen durch Einreiben mit einem Gemenge von 1 Tl. Silbernitrat, 2 Tl. Cyankalium, 4 Tl. Kreide oder Bicarbonat und Glycerin. Für Eisen-, Blei- und Aluminiumgegenstände ist das Verfahren nicht verwendbar.

Zum Versilbern kleiner Messing- und Kupferartikel (Knöpfe, Nadeln, Haspen, Spangen, Ösen) bewegt man die Gegenstände in einer cremeartigen Mischung von Silberchlorid, Weinstein und Wasser, spült dann mit heißem Wasser und trocknet mit Sägemehl. **(B. Haddow jun.**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 519.)**

Zum Vergolden von Metallen (Silber, Stahl, Nickel) bedient man sich nach **D. R. P. 134 428** einer wässerigen Goldchloridlösung, die man mit den Lösungen von Natriumsulfid, Natriumarsen-

persulfid, Rhodansalzen usw. zersetzt. Dieses Metallvergoldungsverfahren, durch Einpinseln der Gegenstände mit salzhaltigen Goldchloridlösungen ergibt, je nach der Zusammensetzung, verschieden gefärbte Goldnuancen. So erhält man z. B. aus Goldchloridlösung mit Natriumsulfidlösung Alkohol und Putzmitteln bräunliche, bei Ersatz des Natriumsulfids durch Natriumarsenpersulfid rötliche und aus Goldchloridlösung mit überschüssigem Rhodanammon, Alkohol und Oxalsäure- oder Weinsäurelösung gelbe Überzüge. Die Art der Färbungen hängt naturgemäß auch wesentlich von der Natur des zu vergoldenden Metalles ab.

Die Konzentration der Vergoldungsflüssigkeit muß erheblich höher sein, wenn die Vergoldung durch Einpinseln, als wenn sie durch Eintauchen geschieht. Vgl. **C. Göttig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 417.**

Zur Erzeugung von Silberüberzügen auf Metallen oder Metallegierungen durch Eintauchen oder Anreiben verwendet man eine Paste, die für das Anreibungsverfahren neben 11,25 Tl. Zinnasche, 8.25 Tl. Salmiak, 1,25 Tl. Weinsäure und 20 bzw. 25 Tl. Wasser als wirksamen Bestandteil 1,25 Tl. Silberchlorid allein oder daneben noch 3 Tl. Brechweinstein oder 1,25 Tl. weinsaures Wismut enthält, während für das Eintauchverfahren bei gleichbleibenden Mengen von Salmiak, Weinsäure, Wasser und Silberchlorid die Zinnasche wegfällt und 3 Tl. Brechweinstein oder 2,5 Tl. weinsaures Wismut zugesetzt werden. Die auf den sorgfältigst gereinigten Blechen erzeugte Silberschicht erhält durch den Antimon- bzw. Wismutzusatz ohne jede weitere Politur den schönsten Spiegelglanz. **(D. R. P. 289 701.)**

Zum Versilbern oder Vergolden von Eisen, Kupfer, Messing oder Aluminium bedient man sich einer Paste, die K-Jodid, K-Hydrotartrat, K-Cyanid und K-Silberdoppelcyanid bzw. Goldchlorid evtl. neben Calciumcarbonat und Calciumchlorid enthält. **(E. P. 8866—8867/1915.)**

Zum Vergolden billiger Massenartikel kommt schließlich auch der Goldsud in Betracht, der am zweckmäßigsten bei den zuerst matt, dann auf Glanz gelb gebrannten Gegenständen angewendet wird. Die Lösung bereitet man aus $1^1/_2$ g Ätznatron und 6 g phosphorsaurem Natron in 500 ccm Wasser, ferner aus einer Lösung von 3 g neutralem, schwefligsaurem Natron und 15 g 10proz. Cyankalium in 500 ccm destilliertem Wasser, worauf man nach Vereinigung der Lösungen $^1/_2$ g Feingold oder Chlorgold einrührt. Die Gegenstände werden nur kurze Zeit in die kochende Lösung eingetaucht, da nach dem sofort erfolgten ersten Goldniederschlag keine weitere Vergoldung mehr stattfindet. **(Elektrochem. Zeitschr. 18, 145.)**

Sonstige Metallisierungsverfahren.

68. Metallspritzverfahren von Schoop, Literatur und Allgemeines.

Günther, H. und M. U. Schoop, Das Schoopsche Metallspritzverfahren. Stuttgart 1917.

Das mechanische Metallisierungsverfahren des Zerstäubens flüssiger Metalle mittels eines Strahlgebläses nach **Schoop** ist in **D. R. P. 256 925** und **258 505** beschrieben. Näheres findet sich in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 23,** in **Techn. Monatshefte 1913, Heft 5 u. 6,** in **Metallind. 1913, Nr. 7** u. a. a. O. Vgl. auch **D. R. P. 263 443.**

Das Metallspritzverfahren mit besonderer Berücksichtigung seiner Anwendung auf den Gebieten der Elektrotechnik, Chemie und Elektrochemie bespricht **N. Meurer** in **Elektrochem. Zeitschr. 1921, 81.**

Über das Metallspritzverfahren, seine wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Grundlagen siehe **Zeitschr. f. kompr. flüss. Gase 1919/1920, Bd. 20, S. 51—53.** Vgl. **R. Hopfeld, Z.-Ver. d. Ing. 1920, 578.**

Die Aussichten des **Schoop**schen Metallspritzverfahrens erörtert **R. Hopfelt** in **Z. Ver d. Ing. 1920, 578.**

Beim Schoopschen Metallspritzverfahren wird das geschmolzene Metall, je nach seiner Eigenart, im Luftstrom oder bei leichtoxydierbaren Metallen mit Wasserstoff, Stickstoff oder überhitztem Wasserdampf unter einem Druck von 20—25 kg/qcm aus der Düse geschleudert, fliegt mit der Geschwindigkeit bis zu 25 km/sec in Nebelform auf den zu behandelnden Gegenstand und lagert sich auf ihm in der Dicke von 0,02 mm, bei längerer Spritzdauer in größerer Stärke, an. Häute von 6 mm Dicke entstehen z. B. schon innerhalb 8—10 Sekunden. Dabei beträgt die Temperatur der Metallnebel nur 10—60°, während das flüssige Metall mit 250—300° in die Düse eintritt. Von den besonders geeigneten dünnflüssigen Metallen (Zinn, Blei, Kupfer und Aluminiumlegierungen) haben die Bleiniederschläge ein spez. Gewicht von 9,5, wenn überhitzter Wasserdampf, jedoch von 11,0—11,3, wenn Wasserstoffgas unter sonst gleichen Verhältnissen als Transportmedium benutzt wird. Beim Aufprallen der Metallteilchen verwandelt sich die ihnen durch die Zerstäubung mitgegebene Energie in Wärme, sie werden wieder weich und zu einer gleichmäßigen Schicht zusammengeschweißt.

Nach Untersuchungen von **H. Arnold** bildet der nach dem Schoopschen Verfahren gewonnene Metallüberzug eine Art dichter Metallpappe, die in sich und mit der Unterlage festen Zusammenhang zeigt. **(Zeitschr. f. anorg. Chem. 1917, 67.)**

Gegenüber dem Verfahren der Galvanoplastik besitzt das Spritzverfahren den Vorteil, daß es auch auf elektrisch nicht leitenden Oberflächen Anwendung finden kann, daß auch leicht

schmelzbare und sogar entzündbare Stoffe und ferner auch feuchtigkeitsempfindliche Körper metallisch überzogen werden können, wie z. B. Ton, Glas, Hartgummi, Wachs, Papier, Gewebe usw.

Das Zerstäuben von Metallen wurde anfangs nur zur Herstellung feinverteilten Bleies (Füllmasse für Akkumulatoren), zur Überführung von Zinn in Zinnoxyd, zur Gewinnung von Pasten und Lötmitteln benutzt, heute dient das Schoopsche Verfahren zum Überziehen von Metall, Terrakotta, Holz, Gips usw. mit Metall. Und zwar können festhaftende Metallüberzüge hergestellt werden, z. B. auf Holzpropellern, Leitungsmasten und Geweben, Holzbottiche für Brauerei, Färberei usw. kann man auf diesem Wege auskleiden, auch lassen sich Überzüge, die abgehoben werden können, also etwa Klischees, Matrizen usf. erzeugen.

Zur Herstellung von Hohlkörpern bedarf es nur eines einfachen Pappmodells, das in einem Versuchsfalle innerhalb 10 Stunden 300 Positivklischees lieferte, ohne daß das Negativ Schaden erlitt. **(E. Schneckenberg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1214.)**

Das Schoopsche Metallspritzverfahren eignet sich nicht nur zur Herstellung von Metallüberzügen, die auf selbständigen Formen aufgespritzt von der Unterlage abgehoben werden können, sondern man kann auch zwei Metallteile auf diese Weise, auch wenn sie aus verschiedenem Material sind, fest miteinander verbinden. Über weitere Anwendungsarten, besonders die homogene Verbleiung von Eisenapparaten, wird in **Chem.-Ztg. 1911, 477** berichtet.

Schließlich hat das Metallspritzverfahren den Vorzug, daß man beliebig große Gegenstände mit Metall überziehen und auch Niederschläge von Metallen, die sich elektrolytisch nicht oder nur äußerst schwer abscheiden lassen, wie Aluminium, herstellen kann.

Durch Einführung des elektrischen Stromes an Stelle der heißen Gase als Metallschmelzmittel beim Schoopschen Metallspritzverfahren ist die Anwendbarkeit der Methode noch vielseitiger geworden und erfüllt alle Anforderungen, seit es gelungen ist, dem neuen, in Pistolenform konstruierten Apparat das zu verspritzende Metall in Drahtform zuzuführen, es im Bedarfsfalle erst abzuschmelzen und sofort mittels einer kleinen, eingebauten Turbine mit Hilfe der von ihr erzeugten komprimierten Luft zu verspritzen.

Die Elektropistole dient nunmehr auch zur Zerstäubung schwerschmelzbarer Metalle, wie Molybdän oder Wolfram (früher schon Kupfer, Eisen und Platin) als Pulver oder geschmolzen im Preßluftstrom auf Celluloid, Papier, Gewebe, Holz, Glas oder Porzellan, ferner auch zur Erzeugung rostschützender, sehr feinkörniger und haltbarer Metallüberzüge, auch zum Metallisieren von Kleidern für Arbeiter in feuergefährlichen Räumen oder für das Arbeiten mit Röntgenapparaten (verbleite Gewebe) und schließlich zum Schweißen oder Löten. **(P. Kasperowicz, Elektrotechn. Zeitschr. 40, 30, 30;** vgl. **Farbe und Lack 1919, 22.)**

Die Prüfung der Widerstandsfähigkeit von nach diesem Spritzverfahren mit rostschützenden Metallüberzügen versehenen Eisenplättchen ergab gute Resultate. **(M. U. Schoop, Chem.-Ztg. 35, 1434.)**

Nach **M. Schlötter** haften jedoch die nach dem Schoopschen Verfahren gespritzten Metallüberzüge bei weitem nicht so fest, wie die galvanotechnisch erzeugten Schichten, was sich dadurch erklären läßt, daß zugleich mit dem Metall das Gas, unter dessen Druck es verspritzt wird, meist Wasserstoff, die Haftintensität schwächt. Augenblicklich seien die alten Plattierungsverfahren dem Spritzverfahren noch überlegen. **(Prometheus 26, 260.)**

Das Schoopsche Metallspritzverfahren, und zwar sowohl die Pulver- wie die Schmelzdrahtspritzmethode, stammt übrigens nach einer Sprechsaalnotiz von **F. Herkenrath,** der auch der Konstrukteur der Drahtspritzpistole ist.

69. Schoop-Metallisierung, Verfahren.

Zur staubfeinen Zerteilung von flüssigem Metall bewirkt man, daß die Druckluft oder das Preßgas unter gemindertem Druck auf die flüssige Metallmasse aufprallt, seitlich mit teilweise gebrochener Kraft in etwas ausgedehntem Zustande langsam in die Metallmasse eindringt und sich mit ihr vollständig mischt. Ein Wiederzusammenfließen der Teilchen wird durch die besondere Apparatanordnung verhindert. **(D. R. P. 225 708.)**

Verfahren und Vorrichtung zum Zerstäuben und Aufschleudern geschmolzener Metalle mittels Gasstrahlen ist durch die Verwendung eines in besonderer Weise erhaltenen Lichtbogens gekennzeichnet. **(D. R. P. 302 030.)**

Eine Heißluft-Metallspritzmaschine zur Massenarbeit nach dem Schoopschen Verfahren mit Zink-, Zinn- oder Bleipulver als Arbeitsmaterial beschreibt **W. Kasperowicz** in **Elektrochem. Zeitschr. 26, 121.** Man verwendet zweckmäßig leichtschmelzende Legierungen, z. B. von 81% Zinn, 12,5% Antimon und 6,5% Kupfer, die man in geschmolzener, fein verstäubter Form auf die zu verzinnende Oberfläche aufbläst.

Ein Verfahren zum Zerstäuben von in der Hitze fortschreitend schmelzenden Stoffen ist mit der zugehörigen Vorrichtung im **D. R. P. 252 423** und **324 554,** eine Vorrichtung zum Überziehen von Werkstücken nach dem Spritzverfahren, gleichzeitig mit mehreren zerstäubten Metallen oder Legierungen ist in **D. R. P. 315 532** beschrieben.

Zwecks Bearbeitung und Dekorierung von Werkstücken aller Art werden nach **D. R. P. 286 637** von dem in eine zusammenhängende Form, zweckmäßig in Stab- oder Stangengestalt, gebrachten Ausgangsmaterial, z. B. Metall, Celluloid, Lack, Harz, Glas usw., durch Anwendung mechanischer Hilfsmittel und Inbewegungversetzen, sei es der letzteren oder des Ausgangs-

materiales in nacheinanderfolgenden Zeiträumen kontinuierlich oder periodisch kleine Mengen abgetrennt, z. B. abgeschabt, abgefeilt, abgedreht oder sonstwie entfernt und unmittelbar darauf ohne oder nach Passieren einer Wärmequelle durch das erhitzte oder nicht erhitzte gasförmige Druckmittel auf das zu behandelnde Werkstück aufgestäubt bzw. aufgestrichen.

Während der Ausübung des Metallspritzverfahrens bei Verwendung von Eisen oder einem anderen magnetischen Metall macht man den zu überziehenden Körper magnetisch und erhält so, auch wenn der Körper wieder unmagnetisch wird, eine außerordentlich festhaftende, nicht abblätternde Schicht. **(D. R. P. 301 971.)**

Zur Herstellung von metallischen Überzügen mittels gasförmiger Druckmittel führt man das Überzugsmetall völlig in dampfförmigen Zustand über und schleudert es so auf die Unterlage, die, besonders wenn sie gewebt ist, völlig mit dem Metall umsponnen wird. **(D. R. P. 293 374.)** Nach dem Zusatzpatent gelangt das Metall zuerst in einen Flammenbereich, in dem es verflüssigt, und dann in größere Hitze, in der es verdampft wird. **(D. R. P. 295 903.)**

Die Herstellung von Metallfiltergeweben durch Metallisierung von Textilstoffen nach dem Metallspritzverfahren ist in **D. R. P. 329 061** und **330 715** beschrieben.

Zur Vorbereitung von eisernen Gegenständen zur Metallisierung nach dem Metallspritzverfahren überzieht man sie mit einer künstlichen Rostschicht und erhitzt die so mit rauher Oberfläche versehene Ware zur Entfernung der eingeschlossenen oder chemisch gebundenen Gase auf mindestens 100°. **(D. R. P. 320 686.)**

Am besten eignet sich das Metallspritzverfahren zur Verzinkung von kleinen Gegenständen in einer drehbaren Trommel; andere Metalle sind nach **R. Hopfelt** wenig geeignet. **(Z. Ver. d. Ing. 64, 578.)**

Bei der Schoopschen Metallisierung durch Aufschleudern eines Gemisches von Metallstaub und reduzierend wirkendem Stoff führt man letzteren in den kolloidalen Zustand über, läßt also z. B. den zu zerstäubenden Metalldraht durch Fett oder Vaselin durchgehen, die kolloidalen Kohlenstoff, Gelatine oder Oildag oder Aquadag **Bd. III [287]** enthalten. Nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens arbeitet man mit Zwischenmetallschichten, die man als dünnen Überzug, z. B. aus Zinn oder Woodlegierung, auf das zu bespritzende Werkstück aufbringt, wobei die überzogenen Gegenstände nachträglich, auch wenn man ohne jene Zwischenschichten arbeitet, stufenweise auf Temperaturen erwärmt werden, bei denen eine Legierung zwischen Grund- und Überzugsmetall stattfindet. Verbleit wird z. B. bei 320°, Zink und Eisen werden bei 250—300°, Zink und Kupfer unterhalb 500° verschweißt. **(D. R. P. 318 460—462.)**

70. Schmelzfluß-, Elektrozerstäubungs-, Zentrifugal-, Organometallmetallisierung, eingebrannte Edel- und Unedelmetallüberzüge; Feuervergoldung (Glühwachs).

Zum Plattieren von Metallen mit einem Metall von niedrigerem Schmelzpunkt wird dieses mit einer leichter als das schwerer schmelzende Metall schmelzenden Lötschicht überzogen, worauf man das Zusammenschmelzen der beiden Lötschichten durch Erwärmen des schwerer schmelzenden Metalles bewirkt, so daß die leichtflüssige Lötschicht zum Schmelzen kommt. **(D. R. P. 70 677.)**

Zur Erzeugung einer zur Herstellung von Metallüberzügen auf schmelzflüssigem Wege dienenden Masse verwendet man ein Gemenge von Überzugsmetall und feinverteilter Cellulose als Desoxydationsmittel. Man streicht die auf Vorrat herstellbare Masse auf und erhitzt den Gegenstand bis zum Schmelzpunkt des Überzugsmetalles, wobei die Cellulose verbrennt und gleichzeitig reduzierend auf die gebildeten Oxyde des Überzugsmetalles wirkt. **(D. R. P. 160 769.)**

Ein Verfahren zum Plattieren von Draht oder Metallgegenständen ist dadurch gekennzeichnet, daß durch das geschmolzene dünnschichtig ausgebreitete Plattierungsmetall zur elektrischen Erregung der Berührungsflächen von Draht und Überzugsmetall ein Strom geleitet wird. **(D. R. P. 168 533.)**

Über ein Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen durch Verdampfung der an der Anode befindlichen Metalle siehe **D. R. P. 235 135.**

In **D. R. P. 228 617** ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Zentrifugieren der mit flüssigem Metall überzogenen Gegenstände beschrieben.

Zum Überziehen metallischer Gegenstände mit Aluminium bringt man auf die Ware zunächst eine Teerlackschicht auf, bettet in diese Aluminiumpulver ein, dessen Überschuß man nach dem Trocknen abstaubt, und brennt die Gegenstände dann im Muffelofen bei 300—350° ein. Der Überzug haftet so fest, daß man ihn abwaschen kann, und gestattet das weitere Auftragen und Einbrennen von Porzellanfarben. **(D. R. P. 76 220.)**

Über das Calorizing - Verfahren der Aufbringung von Aluminiumschichten auf Metalle durch Einpacken des betreffenden Metalles (Kupfer, Messing, Eisen oder Stahl) in eine Mischung von Tonerde mit 5—50% Aluminiumpulver unter Zusatz von 1% Salmiak und folgendes Erhitzen auf 700—950° zur Bildung einer Legierung des Aluminiums mit dem Grundmetall siehe die Angaben von **W. E. Ruder** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 405.** Die so überzogenen Metalle sind gegen Oxydation bei Temperaturen unter 1000° geschützt, im übrigen gewährt die Metallisierung speziell bei Kupfer auch Schutz gegen gewöhnliche Korrosion.

Die Herstellung von Aluminiumüberzügen auf anderen Metallen durch Aufschmelzen oder auf galvanischem Wege führt kaum zu guten Resultaten, doch gelingt es durch Aufspritzen

eines feinen, aus geschmolzenem Aluminium gewonnenen Metallnebels auf die Gegenstände oder durch Aufreiben gewisser Metallpulvergemische festhaftende Überzüge zu gewinnen.

Ein Verfahren der Herstellung von Metallüberzügen durch Aufstäuben von flüssigem Metall ist in **D. R. P. 330 916** beschrieben.

Zum Überziehen von Hartmetallen mit Aluminium schleudert man ein Gemisch von hartem Sand und Aluminiumpulver unter dem Druck des Sandstrahlgebläses auf die betreffende Oberfläche und erhält so einen hauchartigen Aluminiumüberzug, der sehr fest haftet, da die stärker als die Sandkörner gekörnten Aluminiumkörner von jenen in die Oberfläche des Metalles eingehämmert werden. **(D. R. P. 330 917.)**

Um Metallgegenstände durch Eintauchen verzinnen zu können, so daß nur die Innenfläche verzinnt wird, überzieht man z. B. die Gefäße nach **D. R. P. 70 993** außen mit einem von dem flüssigen Metallbade nicht angreifbaren, plastischen Überzug aus Lehm, Ton, Gips oder Quarz, Kreide, Kalk, Magnesia u. dgl.; nach dem Verzinnen wird diese Schicht durch Abwaschen mit heißem Wasser entfernt. **[138].**

Verfahren und Vorrichtung zum einseitigen Überziehen von Metallplatten mit Zinn oder anderen Metallen sind dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallbahnen zwischen Walzen aus verschiedenartigem Material durchführt, von denen die eine z. B. aus Stahl das zu übertragende geschmolzene Metall annimmt, während die andere, z. B. aus Glas oder Porzellan, das geschmolzene Metall abstößt. **(D. R. P. 325 672.)**

Nach **Elektrochem. Zeitschr. 1910, 25** taucht man die zu verbleienden, sorgfältig, z. B. mit Lötwasser, gereinigten Metallstücke, nachdem man sie auf 300—350° erwärmt hat, in ein Bad von geschmolzenem Blei, das durch eine Boraxdecke vor Oxydation geschützt ist. Zum inneren Verbleien von Röhren, die ebenfalls vorher mit Lötwasser gereinigt werden müssen, verteilt man Bleistücke innerhalb des Rohres, verschließt die Rohrenden und erhitzt das Rohr unter gleichmäßiger Drehung auf einem Kohlenfeuer. Kupfergegenstände müssen zuerst mit Salpetersäure 1 : 5 und dann mit Schwefelsäure 1 : 10 vorbehandelt werden. **[242].**

Zum Vernickeln metallischer oder mit Graphit überzogener nichtmetallischer Gegenstände, also auch zur Ausführung von Abdrücken, wie man sie auf galvanoplastischem Wege gewinnt, oder zur Herstellung dünner Nickelbleche und Röhren kann man sich auch des Nickelkohlenoxydes bedienen, das man in Dampfform, evtl. mit indifferenten Gasen verdünnt, oder in Form seiner Lösung in Benzol oder Erdöl oder als verdichtete Flüssigkeit zur Anwendung bringt. **(D. R. P. 57 637.) [184].**

Um auf Metallen eine Schicht herzustellen, auf der man nachträglich andere Metalle niederschlagen und wieder abziehen kann, ohne die Oberfläche zu schädigen, taucht man das Grundmetall, z. B. Kupfer, Nickel oder Eisen, in selenige Säure und überzieht es so mit einer Selenverbindung. **(A. P. 1 359 972.)**

Über eine Art der Metallveredlung durch Niederschmelzen von z. B. chromhaltigen Kupferlegierungen auf Metallgegenständen im leuchtenden Teil einer Acetylen-Sauerstoffflamme, die genügende Desoxydationswirkung besitzt, siehe **D. R. P. 330 707.**

Das Platinieren von Kupfer, Messing und Silber mit Hilfe von Platinschwamm oder Platinpulver beschreibt **C. Bromeis** in **Dingl. Journ. 1850, IV, 283.**

Zum Überziehen von Metallen mit Platin taucht man sie nach **Church, D. Ind.-Ztg. 1867, 408,** in rotglühendem, rußfreiem Zustande 1 Minute in eine Lösung von 1 Tl. Platinchlorid in 8 Tl. destilliertem Wasser, der man 1 Tl. reinen Honig, 6 Tl. Weingeist und 2 Tl. Äther zusetzt. Vgl. dagegen **Böttger, Polyt. Notizbl. 1867, Nr. 20.**

Das Verfahren der Herstellung von Platinspiegeln [588] läßt sich nach seinem Erfinder **E. Dodé** auch auf Metalle übertragen: Man löst 100 Tl. Platin in Königswasser, dampft ein, nimmt mit Wasser auf, versetzt mit Lavendelöl, vermischt mit 30 Tl. Bleiglätte oder borsaurem Bleioxyd, streicht das Gemenge auf den Gegenstand auf und brennt in einem Muffelofen ein. Ein hellstahlgrauer Platinüberzug wird erhalten, wenn man der mit Lavendelöl versetzten Platinlösung ein geschmolzenes, gemahlenes, mit 100 Tl. venezianischem Terpentin und 30 Tl. Terpentinöl vermischtes Gemenge von 120 Tl. Glätte und 300 Tl. weißem Sand zusetzt. **(D. Ind.-Ztg. 1868, 88.)**

Um Metalle legierungsartig mit einer Chromschicht zu überziehen erhitzt man sie, in metallisches Chrompulver eingebettet, bei Sauerstoffabschluß auf mindestens 1200°, ohne jedoch den Schmelzpunkt der Metalle zu erreichen. **(A. P. 1 365 499.)**

Zur Erzeugung gut ziehbarer Metallniederschläge oder duktiler Metalldrähte und Röhren verwendet man solche Verbindungen des niederzuschlagenden Metalles, die, wie Metallalkyle oder Metallacetylacetonate, das niederzuschlagende Metall enthalten, verdampfbar oder durch Erhitzen dissoziierbar oder zu Metall reduzierbar sind, und verwendet weiter als Seele entweder das niederzuschlagende oder solche Metalle, die mit den angewendeten Stoffen keine flüchtigen Verbindungen bilden, worauf man den Niederschlag dünner zieht oder walzt. Man kann z. B. Wolframhexachlorid als Metallverbindung, Wasserstoff als Reduktionsmittel und einen elektrisch zu erhitzenden Wolfram- oder Platindraht als Seele verwenden und vermag so Wolfram als dichte, festhaftende, hochglänzende Schicht niederzuschlagen, deren Dichte von der Dauer und Intensität des Erhitzens abhängt. **(D. R. P. 314 791.) [397].**

Über Feuervergoldung siehe **H. Struve, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1907, 106.**

Die alte Art der Feuervergoldung ist übrigens fast gänzlich der galvanischen Vergoldung gewichen, die **de la Rive** zum ersten Male 1840 anwendete.

In **Dingl. Journ. 189, 64** beschreibt **Barral** das **Masselotte**sche Verfahren der Mattvergoldung auf sog. pyroelektrischem Wege. Die Methode, die, im Gegensatz zu den rein galvanischen Vergoldungsverfahren, allein eine matte Goldoberfläche liefert, wird in der Arbeit in allen Einzelheiten (Reinigung des zu vergoldenden Gegenstandes, Amalgamierung, Vergoldung und Mattierung der Goldschicht) beschrieben.

Die Ausführung der Metallisierung durch Einbrennen eines galvanisch erzeugten Metallniederschlages bei Rotglut (Pyroplattierung) ist ferner in **Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1069 u. 1295** ausführlich dargelegt.

Nach **B. Fischer, Pharm. Zentrh. 1885, 187** befreit man verquickte Goldgegenstände auf nassem Wege von ihrem Quecksilberüberzug, wenn man die Stellen wiederholt kräftig mit einer Paste aus Jodpulver und Alkohol einreibt und die Gegenstände dann in eine konzentrierte Jodkaliumlösung taucht. Wenn alles Quecksilber entfernt ist, stellt man den ursprünglichen Glanz durch Putzen mit kohlensaurem Kalk wieder her.

Oder man bringt die zu vergoldenden Gegenstände zur Bildung einer Quecksilberschicht in ein elektrolytisches, basisches Quecksilbersalz enthaltendes Bad, überzieht sie dann in einem starken Goldbade mit einer dicken Goldschicht, elektrolysiert sie weiter in dem ersten Bade, bis die Goldschicht abermals völlig mit Quecksilber überzogen ist, und erhitzt die Stücke unter starkem Luftzug so hoch wie bei der Feuervergoldung. Die Goldschicht soll schöner und dauerhafter sein wie der auf dem Wege der Feuervergoldung erhaltene Überzug. **(E. Steiner, Metallarbeiter 1885, 14.)**

Die Vorschriften zur Vergoldung der Metalle und anderer Stoffe mit Hilfe des Glanzgoldpräparates der Porzellanindustrie sind eigentlich stets nur eine Wiederholung derjenigen Vorschrift, die in **Leçons de Ceramique par Salvétat 1857, t. 2, p. 523** unter dem Namen Or brillant des frères Dutertre mitgeteilt ist. [587].

Zum Vergolden von Metallgegenständen glüht man zunächst nach **E. P. 709/1880** eine eingedampfte Lösung von salpetersaurem Aluminium und salpetersaurem Kobalt, verschmilzt 600 g des Glührückstandes mit 3200 g Mennige, 800 g Borsäure und 200 g Glaspulver, pulvert fein und verreibt das Pulver mit Terpentinöl. Die zu vergoldenden Metallartikel werden nun mit dieser Masse bestrichen und gebrannt, worauf man eine saure Vergoldungsflüssigkeit aus 100 g Gold, 2 g Zinn, 2 g arseniger Säure, etwas Schwefel, Terpentinöl und Lavendelöl mit Ammoniak neutralisiert, aufstreicht und abermals einbrennt.

Über ein modifiziertes Verfahren der Feuervergoldung durch Vergolden des als Anode in einem Bade von saurem salpetersaurem Quecksilberoxyd (neutralisiert mit phosphorsaurem und kohlensaurem Natron) und Cyankalium stark amalgamierten Gegenstandes siehe **H. Dufresne, Bayer. Kunst u. Gew.-Bl. 1867, 330.**

Nur die galvanischen Goldniederschläge bestehen übrigens aus reinem Golde, der bei der Feuervergoldung erhaltene Überzug ist stets eine Legierung von Gold, 13,3—16,9% Quecksilber und dem zu vergoldenden Metall. **(H. Struve, Z. f. analyt. Chem. 1907, 106.)**

Das bei der Feuervergoldung zur Färbung des Goldes dienende Glühwachs besteht nach **J.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 33** aus einem Gemenge von gelbem Wachs und fein gepulvertem Grünspan, dem etwas Bolus, gebrannter Alaun oder Borax zugesetzt sind. Das Präparat wirkt in der Weise, daß sich das niedergeschlagene Kupfer des Grünspans mit dem Golde zu einer rötlichen Goldlegierung verbindet. Vorwiegend alaunhaltige Glühwachssorten führen dementsprechend zur Bildung einer helleren Gold-Aluminiumlegierung. Man stellt ein solches Glühwachs z. B. her durch Einrühren eines feingepulverten Gemenges von 6 Tl. Grünspan, 6 Tl. Zinkvitriol, 8½ Tl. Rötel, 4 Tl. Kupferasche, 3 Tl. Eisenvitriol, ½ Tl. Engelrot und ¾ Tl. Borax in 18 Tl. geschmolzenes gelbes Wachs, wobei bis zum Erkalten gerührt werden muß, um zu vermeiden, daß sich die schweren Bestandteile zu Boden setzen. Es genügt bei Anwendung dieses Glühwachses ein einziges Abbrennen zur Erzielung einer schönen hochroten Farbe; es entstehen keine Flecken auf dem Goldüberzuge und dieser wird überhaupt nicht angegriffen.

71. Metallplattierungen abziehen.

S. a. den Abschnitt Weißblechentzinnung u. [19].

Zum Ablösen von Überzugsmetallen behandelt man die plattierten Abfälle mit Quecksilberdampf, wobei sich bei der Arbeit im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck ein Amalgam bildet, das mit den zu entfernenden Metallen abfließt, während die letzten Quecksilberanteile von den Metallabfällen durch Destillation entfernt und wiedergewonnen werden. Es lassen sich so alle Metalle, besonders Zink, Kupfer, Blei und Zinn oder ihre Legierungen (Messing- und Nickelkupferplattierungen) vom Eisen oder anderen nicht amalgamierbaren Metallen abziehen und es ergibt sich so bei einfachem Apparat, geringem Quecksilberverbrauch und seiner unmittelbaren Wiedergewinnung, zugleich mit den abgezogenen Metallen, eine Methode, um beispielsweise auch aus Erzen und Krätzen ebenso wie aus Metallegierungen oder Metallkompositionen gewisse Bestandteile zu extrahieren. **(D. R. P. 275 105.)**

Zum Entfernen der Nickel- oder Nickelkupferplattierungen glüht man die Abfälle nach D. R. P. 67 178 mit der Schwefelmenge, die zur Schwefelung des Plattierungsmetalles nötig ist. Nach dem Erkalten läßt sich die aufgewalzte Metallschicht durch Hämmern leicht entfernen.

Zur Entfernung von Nickel oder Kupfer von mit diesen Metallen überzogenen Eisenabfällen behandelt man diese mit schwefelabgebenden Mitteln bei höherer Temperatur und kühlt die erhitzte Masse plötzlich ab, so daß die Plattierungen abspringen. **(Ö. P. Anmeldung 824/07.)**

Zur Entkupferung von kupferüberzogenem Eisen bettet man die Stücke schichtweise in Calciumsulfid ein, glüht das Material und bringt die Kupfersulfidschicht durch Abschrecken mit kaltem Wasser oder mechanisch zum Abspringen. Man vermeidet so den Sauerstoffangriff, wie er bei Verwendung von reinem Schwefel leicht erfolgt, und braucht die Eisenteile nur einmal zu glühen. Das Schwefelcalcium kann öfter benutzt werden. **(D. R. P. 321 525.)**

Zur Wiedergewinnung des Kupfers von plattiertem Eisen verschmilzt man dieses mit Kupferstein oder Kupferschwefelerzen, wobei das Eisen in den Stein eintritt, das Kupfer verdrängt und dieses sich mit jenem der Plattierung vereinigt. **(D. R. P. 300 645.)**

Nach **Th. Fleitmann, Stahl u. Eisen 1889, 9** behandelt man nickelplattierte Abfälle zur Wiedergewinnung des Nickels mit 50—60° warmer Schwefel- oder Salzsäure, wodurch das Eisen in Lösung geht, während der Nickelüberzug fast ungelöst bleibt. Das Verfahren ist trotz seiner Einfachheit kaum anwendbar, da das erhaltene Nickel stets noch einen erheblichen Eisengehalt besitzt, der sich auch durch wiederholte Säurebehandlung nicht entfernen läßt.

Zur Wiedergewinnung galvanischer Metallplattierungen werden die Abfälle nach **D. R. P. 54 227** längere Zeit unter Zutritt von atmosphärischer Luft oder von Wasserdampf erhitzt. Wenn die Oxydation bis an das Unterlagsmetall eingedrungen ist, läßt man erkalten oder besser noch schreckt ab, wodurch die Plattierung von selbst abspringt, ev. wird die Ablösung durch mechanische Hilfsmittel befördert.

Die Entfernung des Zinküberzuges vom Eisen erfolgt leicht durch Eintauchen in Phosphorsäure, Natriumbisulfat, Salzsäure, Schwefelsäure oder auch, allerdings erst bei länger dauernder Einwirkung mittels 25proz. Essigsäure; ebenso kann man die Entzinkung mit Metallsalzen (Bleinitrat in alkalischer, Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung) oder anodisch auf elektrolytischem Wege in stark alkalischem Elektrolyten bewirken. In Schwefelsäurelösung kann man das Zink ohne Gefährdung der Eisenunterlage abziehen, wenn man das Blech als Kathode in das Bad einhängt. **(G. W. Heise** und **A. Clémente,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 53.)**

Zur Enteisenung saurer Metallösungen benützt man die Beobachtung, daß Eisen durch Nitrition in Lösungen, die Wasserstoffionen in geringer Konzentration enthalten, passiv wird. Man behandelt z. B. die zu scheidenden Metalle mit heißer Nitritlösung und fügt Essigsäure zu. Auf diese Weise läßt sich z. B. mit Kupfer oder Nickel plattiertes Eisen von der Überzugsschicht befreien. **(D. R. P. 330 131.)**

Zur Entfernung des Zinns von verzinnten Kupfergefäßen taucht man sie nach **Polyt. Zentrh. 1853, 736** in eine siedende Kupfervitriollösung, die das Zinn löst, während sich gleichzeitig Kupfer niederschlägt.

Zum Ablösen von Kupfer, Nickel, Zink oder deren Legierungen von Blechabfällen benutzt man als Lösungsmittel eine ammoniakalische Ammoniumcarbonatlösung unter Mitwirkung von Luft und leitet die Laugung so, daß die Flüssigkeit in jeder Phase der Ablösung eine Kupferreaktion zeigt, die in der Ausscheidung von feinverteiltem Kupfer bei Ansäuerung der alkalischen Lösung besteht. Man vermeidet Ammoniakverluste, wenn man beim Ausbleiben der Reaktion sofort die Luftzufuhr einstellt. Aus der erhaltenen Lauge fällt man Kupfer und Nickel schrittweise durch verzinktes Eisenschrot, wobei die Metalle zugleich getrennt werden, und laugt die entzinkten Abfälle zum Ablösen der letzten Mengen noch anhaftender Metalle noch einmal aus. Eisen geht nicht in Lösung und das Ammoniak wird restlos wiedergewonnen. **(D. R. P. 292 306** u. **293 140.)**

Zur Entfernung von Kupfer- oder Nickelplattierungen von Eisengegenständen bringt man letztere nach D. R. P. 102 646 als Anode in ein Bad, das Ammoniumcarbonat enthält, während als Kathode das Metall dient, das die Plattierung bildet. Wenn die Plattierung aus Kupfer oder Nickel allein besteht, schlägt sich jedes dieser Metalle ohne weiteres auf der betreffenden Kathode nieder, wenn die Plattierung aus Kupfer- und Nickellegierungen besteht, kann man eine Trennung des Kupfers und Nickels durch Regulierung der Stromspannung vornehmen: bei niedriger Spannung (0,5 Volt) wird nämlich nur das gelöste Kupfer niedergeschlagen, während das Nickel in Lösung bleibt und erst bei höherer Spannung (2 Volt) zur Ablagerung gelangt. Das Eisen wird bei diesem Verfahren nicht angegriffen.

Zur Wiedergewinnung von Kupfer oder Nickel aus plattierten oder elektrolytisch überzogenen Eisen- oder Stahlabfällen elektrolysiert man das Rohmaterial in einer wässerigen Lösung von Natronsalpeter als Anode, während die Kathode aus einem Kohlenstab besteht. Die auf diese Weise aus den Metallüberzügen gebildeten Nitrate werden durch das gleichzeitig entstehende Ätznatron in Hydroxyde verwandelt. Man filtriert diese ab, wäscht und trocknet sie und reduziert sie zu Metall. Die Stromstärke richtet sich nach der Größe der Metalloberfläche, die Spannung soll nicht mehr als 20 Volt betragen. **(D. R. P. 100 975.)**

Zur Wiedergewinnung von Plattierungen überzogener Eisenbleche (Kupfer, Messing oder andere Kupferlegierungsniederschläge) bringt man die Blechabfälle mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden in einen Elektrolyten, der die ammoniakalische Lösung von Ammonium- oder Alkalisalzen nicht reduzierender anorganischer Säuren enthält, sorgt dafür, daß die

alkalische Reaktion durch Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat stets erhalten bleibt, und elektrolysiert gegebenenfalls mit einer durch Diaphragma abgetrennten Kathode. Während Kupfer und Zink sofort aufgelöst werden, geht die Lösung des Nickels langsamer vor sich, so daß, auch wenn sämtliches Kupfer schon entfernt ist, noch ein Teil des Nickels an den Eisenblechen haftet. Dies beeinträchtigt den Wert des Verfahrens nicht, da das Nickel bei der folgenden Aufarbeitung des Eisens keine schädigenden, sondern im Gegenteil günstige Wirkungen ausübt. **(D. R. P. 255 084.)**

Zur Verwertung alter verkupferter und dann vernickelter Patronenhülsen, die über 6% Kupfer und 1% Nickel enthalten, elektrolysiert man den gereinigten Abfall nach einem Referat im Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1908, 69 als Anode in paraffinierten Gefäßen mit Kathoden aus Blei in Schwefelsäure mit Strömen von 1,2 Volt Spannung. Das Kupfer wird auf diese Weise zum Teil als Schleim gewonnen, zum Teil aus der Sulfatlösung ausgefällt. Eisen und Nickel werden chemisch getrennt.

Zur Entfernung der Vernicklung von Zinnkannen bedient man sich nach D. R. P. 189 876 einer 50gräd. Schwefelsäure, in die man die Gegenstände als Anoden einhängt. Schwefelsäure dieser Konzentration besitzt die Eigenschaft, nur Nickel, Silber und auch Gold, nicht aber andere Metalle zu lösen, sobald der Strom geschlossen ist. Man galvanisiert mit einer Spannung von 2—5 Volt und verwendet als Kathoden Eisenbleche, auf denen sich das Nickel pulverförmig niederschlägt; das Zinn wird nicht angegriffen, wenn auch die Kannen länger als nötig im Bade belassen werden.

Metalle ätzen, beizen, mattieren.

72. Literatur und Allgemeines über Metallätzung. Deckgrundmassen, Ätzmittel, Apparate.

Buchner, G., Das Ätzen und Färben der Metalle. Berlin 1922. — Schuberth, H., Das Ätzen der Metalle. Wien und Leipzig 1905. — Blecher (Strecker), C., Die Verwendung des Zinks für den lithographischen Druck. 1906. — Husnik, J., Die Zinkätzung. 1907. — Kempe, C., Die Anlage von Zinkätzungen mit Preisliste chemigraphischer Hilfsmaterialien. 1895.

Über das Ätzen von Metallen siehe **Elektrochem. Zeitschr. 1910, 333** u. **1915, 23.**

Über das Ätzen der Metalle und über das Damaszieren findet sich eine Zusammenstellung in **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1853, 435.**

Die Ausführung kunstgewerblicher Metallätzung beschreibt **E. Behr** in **Metall 1917, 247** u. **264.**

Über die Metallätzung oder die echte Tausia schreibt **E. Werner** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 69.**

Das Ätzen ist ein chemischer oder galvanischer Lösungsprozeß, bei dem gewisse, der Einwirkung eines Ätzmittels ausgesetzte Teile der Metalloberfläche entfernt werden. Gehören diese gelösten Teile dem Bilde an, so entsteht eine Tiefätzung, bleibt die Zeichnung auf herausgefressenem Hintergrund reliefartig stehen, so erhält man eine Hochätzung. Dementsprechend schafft man auch entweder einen die Platte gleichmäßig überziehenden Deckgrund, in den die Zeichnung eingraviert wird, oder man zeichnet mit säurebeständiger Deckgrundfarbe, so daß beim folgenden Ätzen nur diese Partien stehen bleiben.

Zur Ausführung der chemischen Methoden bedient man sich verschiedener Säuren, Säuregemische, starker Salzlösungen oder alkalischer Laugen (Aluminium). Die Säuren entwickeln bei dem Ätzvorgang Gase (bei Salz- und Schwefelsäure Wasserstoff, bei Salpetersäure Stickstoffoxyde) und es kann dadurch der Deckgrund evtl. abgehoben werden, so daß Fehler in der Ätzung entstehen. Deshalb verwendet man häufiger Eisenchloridlösung, die Chlor abgibt, aber kein Gas entwickelt.

Eine tabellarische Anordnung der Ätzmittel für die verschiedenen Legierungen in alphabetischer Reihenfolge der chemischen Formeln findet sich in **Z. f. Metallkunde 12, 44.**

Über die Ätzmittel des Metallographen berichtet **W. Guertler** in **Int. Z. f. Metallogr. 8, 228.**

Über den Einfluß von Arsenik in Ätzlösungen für Eisen und Stahl und die Herabsetzung der Ätzwirkung auch durch sehr geringe Arsenmengen siehe **Ch. F. Burgeß,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 532.**

Gegen Säure widerstandsfähige Materialien, die als Deckgrund zum Ätzen benutzt werden, sind Pech, Bitumen, verschiedene Harze, wie Mastix und Kolophonium, Lack, Wachs, Gummi, Kautschuk, Asphalt und Fettkörper, ferner Talk, Quarzsand, Schwefel, Graphit, Kohle (Druckerschwärze), dann die nicht rostenden Metalle und schließlich kolloidale Körper, wie Gelatine, Leim und Eiweißstoffe, die als Chromgelatine und Chromalbumin verwendet werden. Man gewinnt diese Stoffe in Form von Firnis, Ätztinte, als Anstrich oder Aufstreupulver, lichtempfindliche Häutchen, elektrolytische Niederschläge oder geschmolzene Metalle und verwendet sie zum Relief- und Intaglioätzen, zur Lithographie auf Stein oder Metall, zum Schutz von Gefäßen oder anderen beim Ätzen gebrauchten Gegenständen und schließlich zum elektrolytischen Ätzen und Fällen. **(W. Gamble, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1151.)**

Die von altersher gepflegte Kunst der Metallätzung wurde im Mittelalter durch die Handwerker, namentlich die Waffenschmiede, zu hoher Blüte gebracht und von den Künstlern seit Beginn des 16. Jahrhunderts zur Reproduktion ihrer Werke (Radierung) immer mehr vervollkommnet. (Dürer u. a.)

Beim Radieren, das an die Stelle des Kupferstechens getreten ist, wird mit einer feinen Nadel die Zeichnung in die Deckschicht eingeritzt (radiert), ohne dabei das Metall zu verletzen. Für Hochätzung wird das Bild oder Muster mit gelösten Deckmitteln aufgemalt oder aufgedrückt; durch Umdruck oder mittels des Abziehbildverfahrens [600 ff.] kann die Zeichnung übertragen werden. Siehe auch die photographischen und photokeramischen Ätzmethoden in den betreffenden Kapiteln.

Über photographischen Stahlstich siehe **Talbot, Dingl. Journ. 128, 296 u. 371.**

In neuerer Zeit, besonders seit der Erfindung der galvanischen Ätzung durch **Th. Spencer** (1840), beherrschen diese Methoden ein großes Gebiet der chemischen Metalloberflächenbehandlung.

Die dem Ätzvorgang in der Glasindustrie völlig gleichenden Metallätzverfahren haben ihr Hauptanwendungsgebiet in der Herstellung von Klischees für die Bild- und Buchdruckerei und außerdem zur Herstellung von Schablonen, die man, seit die scharfkantige Abätzung möglich ist, kaum mehr stanzt, sondern fast ausschließlich nach jenem Verfahren herstellt. Dadurch, daß die Ätzverfahren so exakt scharfe Muster zu liefern vermögen, können auch die durchlochten Platten für die Jacquardmaschinen mittels Ätzung hergestellt werden, und auch die Musikwerkindustrie wird wohl in Zukunft die Metallblätter für die mechanisch gespielten Instrumente nicht mehr stanzen, sondern ätzen. **(D. Strahl, Z. f. Elektrochem. 1910, 333.)**

Ein erprobtes Verfahren der Ätzgrundherstellung auf Stahl ist in **Techn. Rundsch. 1909, 746** beschrieben. Man gießt auf die mit Schlemmkreide und dann mit verdünnter Schwefelsäure 1: 20 gereinigte Stahlplatte eine sorgfältig hergestellte und filtrierte Lösung von 1 Tl. syrischem Asphaltpulver und 4 Tl. Citronenöl in 9 Tl. gereinigtem Terpentinöl auf, kopiert unter dem Negativ in der Sonne etwa ½ Stunde, sonst noch länger, und reibt nach der Exposition die unbelichteten Flächen mit Terpentinöl oder seiner Mischung mit reinem Olivenöl vorsichtig ab, so daß durch den durch die Belichtung unlöslich gewordenen Asphalt sofort ein ätzfähiges Bild entsteht, das man durch Seifenlösung oder Soda von eventuell noch vorhandenen fettigen Stellen befreit.

Ein Deckgrund für photographische Übertragungen auf Stahlplatten besteht nach **Niepce, Dingl. Journ. 130, 275,** aus 100 Tl. Benzin, 5 Tl. Asphalt und 1 Tl. gelbem Wachs. Dieser Firnis ist so flüssig wie Eiweiß, verbreitet sich ebenso leicht wie Kollodium und trocknet sehr rasch.

Nach **D. R. P. 9639** ätzt man eiserne Formen für keramische Zwecke in folgender Weise: Man bedruckt trockenes Abziehpapier, das durch Imprägnierung von Fließpapier mit 500 g Stärke in 6—7 g Glycerin in kochender wässeriger Lösung erhalten wird mit einer Farbe, die aus je 1 Tl. Rindstalg, Wachs und Asphalt, 2 Tl. Kolophonium und ½ Tl. Lampenruß besteht. Das Papier wird mit der Druckseite auf die zu ätzende Fläche gelegt, fest angedrückt, leicht befeuchtet und abgezogen, dann bestäubt man die Zeichnung mit einem aus gleichen Teilen Asphalt und Kolophonium bestehenden Pulver, verreibt es vorsichtig mit der Farbe und wärmt den Gegenstand leicht an, so daß das Pulver festschmilzt ohne zu verlaufen. Dieser Prozeß wird fortgesetzt, bis die Zeichnung eine genügend dicke Schutzschicht besitzt. Man ätzt die Metallformen für gröbere Körnungen mit einem Gemisch von 5 Tl. Holzessigsäure, 1 Tl. Alkohol und 1 Tl. Salpetersäure, für feinere Körnungen mit einer Mischung von Salpeter- und Flußsäure.

Das Verfahren des Einätzens von Namen oder Zeichen in Stahl unter Zuhilfenahme eines Deckgrundes, den man aus 2 Tl. Asphalt oder Mastix, 1 Tl. Kolophonium und 1½ Tl. Wachs erhält, ist genauer beschrieben in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 145.**

Der mit Deckgrund versehene Gegenstand wird entweder in die Ätzflüssigkeit eingelegt oder auch mittels eines Zerstäubers damit bespritzt. Handelt es sich um eine Platte, so kann man sie mit einem Wachsrand versehen und die Ätzflüssigkeit aufgießen, doch muß das Bad dann in steter Bewegung gehalten werden. Vgl. folgende Abänderungen:

Verfahren und Einrichtung zum Ätzen, bei dem die Ätzflüssigkeit mittels Preßluft auf den zu ätzenden Gegenstand übertragen wird. **(D. R. P. 253 726.)**

Verfahren und Vorrichtung zum Ätzen von Druckplatten, bei denen die über der Druckplatte im Ätztrog befindliche Ätzflüssigkeit durch in sie eingetauchte Platten oder Tauchkolben senkrecht gegen die Druckplatte bewegt wird. **(D. R. P. 288 326.)**

Ätzapparat mit drehbar getragenen Arbeitsstücken, die von der Ätzflüssigkeit regenartig getroffen werden. **(D. R. P. 289 225.)** Vgl. auch **D. R. P. 291 393 u. Zusatz 291 703.**

Ätzmaschine, bei der die zu ätzenden Metallplatten horizontal in der Ätzflüssigkeit bewegt werden. **(D. R. P. 293 481.)**

Ätzmaschine zum gleichzeitigen Ätzen mehrerer Platten. **(D. R. P. 276 224.)**

Sollen die Ätzungen verschieden tief werden, so muß man den Metallgegenstand der Säurewirkung mehrmals aussetzen, wobei die flachen Stellen bei den folgenden Ätzungen gedeckt werden.

73. Stahl und Eisen ätzen. Rohre-Ätzschnitt, Wandstärkeverjüngung, Feilen schärfen, geätzte Siebe, Ätzdekorierung.

Über färbende Ätzung verschiedener Stahlsorten siehe H. Hanemann in Stahl und Eisen 1911, 1106.

Über ein mechanisches Metallätzverfahren durch Aufschleudern von Sand oder Schmirgel zusammen mit einer chemischen Flüssigkeit, die lösende Eigenschaften besitzt, auf die zu ätzende Stahl- oder Metallplatte siehe **D. R. P. 89 146.**

Nach **W. Rosenhain** und **I. L. Houghton** ätzt man saubere polierte Stahlflächen zur Verdeutlichung der Materialstruktur mit einer Lösung von 80 g Eisenchlorid, 1 g Kupferchlorid, 0,5 g Zinnchlorid und 100 ccm konzentrierter Salzsäure in 1 l Wasser. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 671.)**

Zur Ätzung von Schnelldrehstählen dient nach **Stahl u. Eisen 1921, 1262** eine wässerige Lösung von 20% Ferricyankali und 10% Ätznatron. Das Ätzmittel kann kalt und warm angewandt werden.

Eine zur Ätzung von Eisen und Stahl dienende Lösung, deren Anwendung die Verteilung des Phosphors im Eisen zu ermitteln gestattet, besteht nach **P. Oberhoffer** aus 500 Tl. destilliertem Wasser, 500 Tl. Spiritus, 50 Tl. konzentrierter Salzsäure, 30 Tl. Eisenchlorid, 1 Tl. Kupferchlorid und 0,5 Tl. Zinnchlorür. **(Stahl und Eisen 36, 798.)**

Zum Einätzen von Zeichnungen in Messerklingen überstreicht man die Klingen nach D. Mal.-Ztg. 31, 157 vollständig mit Asphalt, kratzt die Zeichnung ein und kocht die eisernen Gegenstände einige Zeit in einer wässerigen Lösung von Kupfervitriol; umgekehrt kann man Kupfergegenstände mit einer Lösung von gleichen Teilen Eisenvitriol und Salzsäure in der doppelten Wassermenge ätzen.

Auch die Ätzpulver des Handels bestehen und bestanden aus calciniertem Eisensalz allein oder gemischt mit Kupfervitriol und wirken angefeuchtet natürlich wie die Lösungen.

Nach Techn. Rundsch. 1911, 889 gab auch eine Stahlätzmasse aus gleichen Teilen Kupferchlorid und Wismutoxychlorid mit etwas Salzsäure gute Resultate.

Zur Stahlätzung verwendet man nach C. Fleck, Keram. Rundsch. 1911, 459 entweder eine 42 gräd. Eisenchloridlösung oder eine Lösung von 10 Tl. Jod in 1000 Tl. Spiritus oder von 10 Tl. Jod und 20 Tl. Jodkalium in 1000 Tl. Wasser. Die Stahlplatte wird zu ihrer Vorbehandlung mit Schleifkohle und 20proz. Sodalösung abgeschliffen, gespült, in 10proz. Ammoniaklösung gelegt, abermals mit Wasser gespült und mit lichtempfindlicher Lösung präpariert, worauf man kopiert, im Wasserbad entwickelt, trocknet, mit Asphaltstaub einstaubt, diesen einbrennt und schließlich das Bild retouchiert. Weitere Stahlätzrezepte mit Salpetersäure, Salzsäure oder Eisessig, Silbernitrat oder Quecksilber als Ätzmittel finden sich im Original. Zur Herstellung von 2—3 mm tiefen Ätzungen wird fast ausschließlich Quecksilber angewendet.

Als Ätzmittel für die metallographischen Untersuchungen der Stahle eignet sich ein Gemenge von 1 Tl. der Lösung von 4% Salpetersäure in Essigsäureanhydrid mit 3 Tl. eines Gemisches gleicher Teile Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohol. **(Kourbatoff,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1903.)**

Eine Ätzbeize für Stahl besteht aus 7% Salpetersäure und wenig Silbernitrat enthaltendem Alkohol. Da diese Beize bisweilen einen schwach aufgetragenen Ätzgrund etwas auflöst, verdünnt man sie evtl. mit 10% Wasser. **(Journ. f. prakt. Chem. 1837, 5.)**

Auch die Mischungen von 4 Raumteilen reiner konzentrierter Essigsäure, 1 Raumteil absoluten Alkohols und 1 Raumteil Salpetersäure oder 1 Raumteil rauchender Salpetersäure mit 5 Raumteilen Essigsäure, ev. mit destilliertem oder Regenwasser verdünnt, ferner 10 Tl. rauchender Salzsäure (1,19 spez. Gewicht), 70 Tl. Wasser und eine in der Siedehitze bereitete Lösung von 2 Tl. chlorsaurem Kali in 20 Tl. Wasser und schließlich (für Zink) eine Abkochung von Galläpfeln, mit wenigen Tropfen Salz- und Salpetersäure versetzt, wurden als Ätzflüssigkeiten, und zwar die ersten beiden für Stahl, die dritte Mischung für Kupfer empfohlen. **(D. ill. Gewerbeztg. 1873, Nr. 26.)**

Über Ätzung von Eisen und Stahl mit einem Gemisch gleicher Teile Salzsäure und Wasser unter Zusatz von etwas Chlorantimon siehe die ausführliche Arbeit von F. Kick in Dingl. Journ. 212, 40.

Vgl. die Stahlätzflüssigkeit, bestehend aus 16 Tl. Wasser, 2 Tl. Salpetersäure und 2 Tl. einer wässerigen 3proz. Chlorantimonlösung, nach **Elektrochem. Zeitschr. 1915, 23.**

Bei allen Stahlätzverfahren, die sich der auflösenden Wirkung der Salpetersäure bedienen, liegt die Gefahr der **Rostbildung vor, und es ist daher unbedingt nötig, nach dem Ätzen jede Spur von Säure durch Neutralisation mit Kalkmilch und durch genügendes Wässern zu entfernen. Auch das Aufbewahren der geätzten Waren muß in vollkommen trockenen Räumen geschehen, in welchen Behälter mit Ätzkalk oder Chlorcalcium aufgestellt werden. Auch in dieser Hinsicht sind die galvanischen Ätzverfahren den chemischen überlegen, da man zu ihrer Ausführung keiner Säure bedarf.**

Zum Ätzen von Stahl oder Kupfer verwendet man nach R. Wagner, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1875, 295 eine Lösung von 1 Tl. Brom in 100 Tl. Wasser, bzw. verdünnter Salzsäure oder, wenn Bromdämpfe vermieden werden sollen, eine Quecksilberbromidlösung 1: 30.

Die Ätzflüssigkeit für Stahl, bestehend aus einer Lösung von 2 Tl. Jod und 5 Tl. Jodkalium in 40 Tl. Wasser, ist von Schwarz und Böhme in Annal. d. Chem. u. Pharm. 66, 63 angegeben. Die schwächsten Linien werden mit dieser Lösung geätzt, die man vorher mit 40 Tl. Wasser verdünnt. Die geätzten Linien sind scharf, tief und zeigen gerade Ränder. Die gebrauchte Flüssigkeit wird mit etwas kohlensaurem Kali versetzt, abfiltriert und durch Zusatz von etwas Chlorwasser wieder wirksam gemacht. **(Dingl. Journ. 109, 313.)**

Man kann auch die in dem Ätzgrund z. B. aus 2 Tl. weißem Wachs, 2 Tl. Mastix, 1 Tl. Asphalt, 0,5 Tl. Kolophonium auf Stahl- oder Zinkplatten hergestellte Zeichnung mit jener Lösung von 2 Tl. Jod und 5 Tl. Jodkalium in 40 Tl. Wasser tief ätzen und mittels eines leicht schmelzbaren Metallgemisches (7 Tl. Bi, 4 Tl. Pb und 4 Tl. Sn) einen reliefartigen Matrizenabguß herstellen. **(Polyt. Notizbl. 1854, 121.)**

Nach **Ch. Weintraub, Dingl. Journ. 177, 79** kann man Eisen und Stahl dadurch ätzen, daß man die Zeichnungen mit Borsäure aufträgt und den Gegenstand sodann erhitzt. Man erzielt auf diese Weise Verzierungen auf Stahlgegenständen, da die mit Borsäure erhitzten Stellen weiß bleiben und matt werden, während die übrige Stahlfläche Anlauffarben zeigt. Von der Höhe der Temperatur hängt die Tiefe der Ätzung ab. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 812.)**

Ein Verfahren zum autogenen Schneiden von Metallen auch unter Wasser ist dadurch gekennzeichnet, daß das zu schneidende Material zur Bildung flüchtiger bzw. wasserlöslicher Metallverbindungen einem Strahl von Chlor allein oder im Gemisch mit anderen geeigneten Gasen ausgesetzt wird. **(D. R. P. 307 179.)**

Zur Verringerung der Wandstärke von Rohren bringt man sie, je nachdem ob die äußere oder innere oder ob beide Oberflächen abgenommen werden sollen, verschlossen oder geöffnet in ein Ätzflüssigkeitsbad bzw. gießt dieses in das einseitig geschlossene Rohr ein. **(D. R. P. 306 323.)**

Zum Nachschärfen gebrauchter Feilen verkupfert man sie in gereinigtem entfettetem Zustande in einer wässerigen Lösung von 2 Tl. Kupfervitriol und 2 Tl. Borax und bringt sie in ein Bad von 7 Tl. Schwefelsäure und 0,25 Tl. Weinessig. Schließlich wäscht man die stahlblau gewordenen Feilen ab, trocknet und ölt sie. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 13.)**

Zum Schärfen von Feilen auf chemischem Wege hängt man sie in gut gereinigtem Zustande ohne gegenseitige Berührung mit der Angel nach oben senkrecht in ein Ätzbad, das Wasser, Schwefel- und Salpetersäure, Kochsalz, Eisen und Kupfervitriol und Natriumwolframat enthält. Die in dem Bade entstehenden Gase setzen sich an den Feilenschärfen an und schützen sie vor dem Säureangriff, das Kupfersulfat und die Salze bilden auf dem Werkzeug einen den Schlamm festhaltenden Überzug, wodurch das Bad länger gebrauchsfertig erhalten wird. **(D. R. P. 301 886.)**

Verfahren und Vorrichtung zum Schärfen von Feilen durch chemisches Ätzen sind dadurch gekennzeichnet, daß man die schräggestellten Feilen mit so wenig des Ätzmittels derart überrieseln läßt, daß es sich nur in den Tälern sammelt und daselbst in Verbindung mit der Luft auf den Talboden und die Zahnvorderseite einwirkend schärft, wonach man das Verfahren wiederholt, bis die erwünschte Schärfe erreicht ist. **(D. R. P. 310 347.)**

Nach einem eigenartigen Verfahren kann man äußerst feine Siebe oder gelochte Flächen für Filter in der Weise herstellen, daß man auf einer Metallplatte mittels des photographischen Rasterverfahrens oder durch Aufdruck ein ätzbares Bild der Sieblochung aufbringt und die Rasterpunkte dann durchätzt. **(D. R. P. 324 697.)**

Um glänzende Reliefverzierungen auf Metalloberflächen zu erhalten, überzieht man den Gegenstand mit einem Ätzgrund, der dann örtlich entfernt wird, so daß die Zeichnungen mit dem Ätzgrund bedeckt stehen bleiben. Hierauf wird geätzt und der Ätzgrund durch Terpentinöl entfernt, so daß der Metallgrund matt, die Reliefs glänzend erscheinen. Man kann aber auch mit einer ölfarbenartigen Paste aus 8 Tl. Wachs, 3 Tl. venezianischem Terpentin und je 1 Tl. Harz und Asphalt direkt Zeichnungen ausführen und nunmehr, z. B. mit Salpetersäure, ätzen. Einen dunklen Grund erhält man, wenn man die Gegenstände nachträglich, ohne vorher den Deckgrund zu beseitigen, versilbert und dann mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, einen schönen violetten Grund durch Überstreichen der Gegenstände mit Chlorantimon und darauffolgende langsame und gleichmäßige Erwärmung; bei Erscheinen des reinen Farbtones werden die Gegenstände zum Abkühlen in Sand gestellt. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1866, 149.)**

Zur Dekorierung von Metallflächen führt man die Zeichnung nach D. R. P. 5011 mit Fettfarbe aus, erzeugt auf den fettfreien Stellen eine Platin- oder Silberschicht, entfernt die Fettfarbe und bringt den Gegenstand in ein ätzendes oder färbendes Metallsalzbad und zwar in Eisen- oder Antimonchlorid für Zink, Eisen- oder Kupferchlorid für Kupfer und Messing oder in ein Bad von Kupferchlorid für Stahl; dann wird der gebeizte Gegenstand zur Verstärkung des matten Farbtones dem Sonnenlichte ausgesetzt, worauf man die Platin- oder Silberhaut abreibt, um den ursprünglichen Metallton wieder zum Vorschein zu bringen.

74. Andere Metalle ätzen. Photometallätzung.

Eine vorzügliche Ätzflüssigkeit für Kupfer ist nach **R. Wagner** eine wässerige, konzentrierte Lösung von Eisenchlorid und Chlornatrium. **(Polyt. Notizbl. 1867, Nr. 4.)**

Ätzflüssigkeiten (nach **Elektrochem. Zeitschr. 1915, 23**): Für Kupfer: Die wässerigen Lösungen von 5 Tl. Kaliumchlorat in 50 Tl. Wasser und 37,5 Tl. Salpetersäure in 100 Tl. Wasser werden nach dem Erkalten gemischt. Für Zink oder Kupfer: 1 Tl. Salpetersäure in 80 Tl. Wasser.

Zum Ätzen metallischer Meßwerkzeuge verwendet man nach D. R. P. 243 537 verdünnte Salpetersäure, bringt das Werkzeug dann in ein kaltes, färbendes Bad von Metall- (Eisen-, Chrom-) oder Cyansalzen und hierauf in Blauholz- bzw. Tanninextrakt, setzt einige Zeit der Luft aus und entfernt den Lack. Die Skala erscheint dann tiefschwarz auf blankem Untergrund.

Zur Herstellung von Kupferschablonen für kunstgewerbliche, besonders Stickereizwecke überzieht man das dünne Kupferblech mit einem Asphaltlack, läßt trocknen, ritzt das Muster mit der Nadel ein und ätzt den mit einem Wachsrand umgebenen Kupferstreifen mit einer Lösung von 2 Tl. chlorsaurem Kali und 10 Tl. rauchender Salzsäure in 90 Tl. Wasser. Das freie Chlor ätzt. Die schwächeren Partien werden mit derselben mit 100—200 Tl. Wasser verdünnten Flüssigkeit geätzt. (**Dingl. Journ. 109, 313.**) Ebenso kann man auch 24grädige Salpetersäure verwenden, während Messing besser mit einem Gemenge von 9 Tl. Wasser, 3 Tl. reiner Salpetersäure und 2 Tl. Essigsäure geätzt wird.

Die Herstellung geätzter Kupferschablonen als Ersatz für geschnittene oder gestanzte Arbeiten ist beschrieben in Techn. Rundsch. 1908, 750.

Nach R. Erckmann, Chem. Zentr.-Bl. 1872, 48 (vgl. D. Ind.-Ztg. 1879, 371) ätzt man Kupfer, Messing und Stahl mit einer Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 80 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure; nach einer älteren Methode (Dingl. Journ. 109, 313) bedient man sich für Kupfer einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Kaliumchlorat und für Eisen und Stahl einer Lösung von Jod in Jodkalium.

Die Kupferätzflüssigkeit, bestehend aus Salpetersäure und Bichromat, wurde von **Puscher** angegeben. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 672.**) Als Ätzgrund verwendete er ein verschmolzenes Gemenge von 1 Tl. Pech, 2 Tl. Japanwachs, 1,5 Tl. Kolophonium, 1 Tl. Dammar gelöst in Terpentinöl.

Zum Ätzen von Bronze und Messing taucht man das Stück in eine durch Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd in der Oxydationswirkung verstärkte dunkelgrüne verdünnte Chromsäurelösung, bewegt die Ware einige Sekunden und wäscht sie dann in fließendem Wasser ab. Das Verfahren eignet sich auch zum Ätzen von Silber. (**S. W. Miller, Stahl u. Eisen 1918, 494.**)

Nach R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. 1885, 45, 62 u. 86 bedient man sich zum Ätzen von Messing bei Verwendung des üblichen Ätzgrundes einer Lösung von 8 Tl. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) und 3 Tl. chlorsaurem Kali in 130 ccm Wasser. Der Ätzgrund besteht z. B. nach Dingl. Journ. 123, 404 aus einem Gemenge von 64 Tl. Schellack, 28 Tl. Kieselsäure und 8 Tl. Eisenoxyd.

Vorschriften zur Herstellung des schwarzen Hintergrundes für geätzte Messingnamensschilder finden sich in **Brass World 6, 330.**

Soll der auf irgend eine Weise geätzte Kupfergrund oxydiert werden, so bringt man die Platte nach Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 15 vor Entfernung des Asphaltüberzuges in eine saure Kupferlösung, wie man sie zum Plattieren benutzt, spült den erhaltenen Kupferüberzug ab und taucht in eine kalte Lösung von 13 g Schwefelleber in 1 l Wasser. Man kann ebenso auch einen schwarzen Nickelüberzug herstellen oder den Hintergrund färben. Schließlich wird der Asphaltüberzug mit Terpentinöl oder Benzin beseitigt.

Als Ersatzmetalle des Kupfers zur Ausführung von Similigravüren eignen sich Nickel, Kobalt und Stahl, mit denen man billigere Metallplatten überzieht. Zur Ätzung verwendet man bei 15° 31,9grädige, bei 50° 33,8grädige Eisenchloridlösungen, die in beiden Fällen das Nickel wesentlich langsamer anätzen als das Kupfer. (**B. F. Cooper** und **G. A. Freak, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1949.**)

Um Goldplatten zu ätzen überzieht man sie nach Techn. Rundsch. 1913, 206 beiderseitig mit einem gewöhnlichen Asphaltlack oder mit einem Gemisch von je 4 Tl. Wachs und Asphalt und je 1 Tl. Pech und Burgunderharz, umgibt die Platte, wenn die Rückseite nicht mit Ätzgrund überzogen wurde, mit einem Wachsrand und gießt in den so erhaltenen Napf eine Lösung von 1 Tl. Salpetersäure und 3 Tl. Salzsäure. Dann spült man mit Wasser ab, entfernt den Rand und wäscht den Ätzgrund mit Benzin oder Terpentinöl ab.

Zur Erzeugung von Schriftzeichen auf Aluminium ätzt man nach Techn. Rundsch. 1911, 130 die in einen Ätzgrund eingekratzte Zeichnung mit Natronlauge, bis lebhafte Gasentwicklung eintritt, wäscht ab und erhält so die matte Schrift auf glänzendem Grunde.

Zur Herstellung geätzter Aluminiumschliffe für mikrophotographische Aufnahmen poliert man die Schliffflächen mit Schmirgelpapier, das, um das Eindringen von Schmirgelteilchen in das Metall zu vermeiden, mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen ist. Man poliert dann mit Tripel und Wasser mittels einer Tuchscheibe nach und ätzt sodann unter Verwendung von Alkalilauge als Ätzflüssigkeit oder mit Flußsäure, worauf mit starker Salpetersäure nachbehandelt wird. Meist genügt eine 15proz. Flußsäure, um bei Einwirkungsdauer von einer Minute das Gefüge deutlich hervortreten zu lassen. Der beim Ätzen mit Alkalilauge hinterbleibende schwarze Niederschlag läßt sich durch Eintauchen in verdünnte Chromsäurelösung leicht entfernen. (**R. J. Anderson,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 367.**)

Zum Ätzen metallener Flachdruckformen aus Zink oder Aluminium verwendet man nach D. R. P. 247 820 eine Lösung von 2 Tl. kieselfluorwasserstoffsaurem Aluminium, 6 Tl.

kieselfluorwasserstoffsaurem Ammonium, 15 Tl. zweifach phosphorsaurem und 19 Tl. salpetersaurem Ammonium mit 7 Tl. salpetersaurem Aluminium in etwa der 25fachen Menge sehr verdünnter Gummiarabicumlösung. Diese Ätzflüssigkeit läßt man mit einem Pinsel aufgetragen höchstens eine Minute auf die mit der Zeichnung bedeckte Metallplatte einwirken, wäscht mit einem Schwamm ab, gummiert dünn, fächelt trocken, wäscht die Zeichnung mit Auswaschtinktur aus, trocknet und walzt die Platte solange ab bis die Zeichnung klar hervortritt, dann stäubt man mit Kolophonium und Talkum ein, ätzt nochmals 2—3 Minuten, wäscht ab, gummiert die Platte frisch und kann sie nunmehr ohne weiteres verwenden.

Zur Schonung der Zeichnung und zur Ermöglichung der Erzeugung einer größeren Zahl von Drucken ätzt man die metallenen Flachdruckplatten, deren nichtdruckende Teile mit einer wasserhaltigen Schicht versehen werden, mit verdünnten Ätzlaugen so lange, bis die Metalloberfläche ein rauhes oder mattes, metallisch aussehendes Korn zeigt. **(D. R. P. 311 600.)**

Nach R. Böttger soll man sich zum Hochätzen des Zinks einer Kupferlösung bedienen, die, als Schreibtinte benutzt, auf blank gescheuerten Zinkblechen tiefschwarze Schriftzüge erzeugt, die beim folgenden Behandeln der Platte mit Säuren in reliefartig erhabener Form stehen bleiben. Besser eignet sich nach demselben Autor (Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1865, 373) eine Tinte, die man aus 1 Tl. Platinchlorid, 1 Tl. arabischem Gummi und 12 Tl. destilliertem Wasser erhält. Schreibt man mit dieser Tinte auf Zinkbleche, übergießt die Schriftzüge, noch ehe sie trocken sind, mit Wasser, und legt die Bleche einige Augenblicke in eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür, so bedeckt sich die Platte mit einer dünnen Schicht metallischen Goldes, das in dem nun folgenden Bade von 1 Tl. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 in 16 Tl. Wasser wieder abblättert bis auf die Stellen, die vorher mit der Platintinte beschrieben waren. Durch die nachträgliche Vergoldung bleiben diese Schriftzüge oder Zeichnungen auch beim Weiterätzen durch die Salpetersäure unberührt und werden schließlich in reliefartig erhabener Form auf tieferem Grunde erhalten.

Zum Ätzen antimonhaltiger Legierungen bedient man sich nach **R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. 1885, 45, 62 u. 86** eines Gemisches von 1 Tl. Salzsäure (spez. Gewicht 1,124), 2 Tl. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4), 2 Tl. Spiritus, 3 Tl. Weinsäure und 10 Tl. Wasser.

Ebenso wie Salpetersäure für Eisenlegierungen eignet sich eine 10proz. Ammoniumpersulfatlösung zur Entwicklung der Struktur von Kupferlegierungen, Neusilber, Nickellegierungen mit weniger als 10% Nickel, Titan-Phosphorbronzen und zahlreichen anderen Legierungen als Ätzflüssigkeit. Um Sauerstoffeinschlüsse in Kupfer festzustellen, verwendet man am besten eine Lösung gleicher Teile Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Im allgemeinen ist eine 10proz. alkoholische Salpetersäurelösung zu den verschiedensten metallographischen Untersuchungen verwendbar, während Lösungen von Eisenchlorid (Kupferammoniumchlorid, Kupferchlorid usw.) für Spezialzwecke dienen, die **E. G. Jarvis** in **Met. Ind. 17, 170** erörtert.

Über photographischen Metallätzdruck siehe **Placet, Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 741.** Vgl. das Verfahren, durch Mitwirkung der Photographie zum Abdruck geeignete Kupferplatten herzustellen, nach **Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleiß. in Preuß. 1856, 141** und **[72].**

Ein Verfahren der photographischen Metallätzung wird nach **Pharm. Zentrh. 1863, Nr. 36** wie folgt ausgeführt: Eine Metallplatte wird mit einer Gummi arabicum-Lösung und nach dem Trockenwerden diese Gummischicht mit einer gemischten Lösung von Eisenchlorid und Weinsteinsäure überzogen, worauf man die Platte im Dunkeln trocknet und, je nachdem man eine vertiefte oder erhabene Zeichnung erhalten will, unter einem positiven oder negativen Bilde belichtet. Nach der Belichtung läßt man im Dunkeln einige Sekunden lang Wasserdampf einwirken und streicht mittels eines breiten Haarpinsels feinsten Harzstaub darüber; das Harzpulver setzt sich nur auf den feucht gewordenen Stellen (die den nicht belichteten Stellen entsprechen) ab; die Platte wird nun gelinde erwärmt, so daß das Harz aufschmilzt, und hierauf auf die bekannte Weise geätzt. Vgl. das Verfahren von **Poitevin in Dingl. Journ. 159, 444** u. ferner **Journ. f. prakt. Chem. 1854, Nr. 24.**

Zur Erzeugung ein- oder mehrfarbiger Muster oder Bilder auf Kupferdruckwalzen überzieht man diese nach einem besonderen Verfahren gleichmäßig mit einer lichtempfindlichen Schicht, überträgt auf diese mittels einer lichtdurchlässigen indifferenten Schicht einen von dem herzustellenden Bilde gewonnenen Rasterfilm, kopiert und entwickelt. Bei Benutzung von Chromfischleim braucht man die Walze dann nur noch in Wasser zu legen, wodurch der Leim an den nichtbelichteten Stellen herausgelöst wird, während der ungelöst gebliebene Teil des Leimes beim Erhitzen eine harte, emailartige Masse liefert, die das Metall an diesen Stellen gegen die Wirkung der Salpetersäure schützt. **(E. Rolffs, V. Kongr. f. Angew. Chem. 1903.)**

75. Ätzen (Werkzeugschärfen, Druckwalzen, Fabrikzeichen usw.) auf galvanischem Wege.

Beim Ätzen durch Elektrolyse - Galvanokaustik benutzt man Ätzflüssigkeiten (verdünnte Säuren oder Salzlösungen), die allein nicht oder nur sehr wenig lösend auf die betreffenden Metalle einwirken, in Verbindung mit dem elektrischen Strom aber gut ätzen. Als Bäder dienen verdünnte Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure für die Metalle, die darin nicht löslich sind,

für Kupfer z. B. verdünnte Schwefelsäure, außerdem für Kupfer und Messing: Kupfervitriol- oder Eisenchloridlösung; Stahl und Eisen: Eisenvitriol- oder Chlorammoniumlösung; Zink: Zinkvitriol- oder Zinkchloridlösung; Zinn: Zinnchlorürlösung; Silber: Silbernitrat- oder Cyankaliumlösung; Gold und Platin: die betreffende Metallchlorid- oder eine Cyankaliumlösung.

Der Gegenstand wird bei der elektrolytischen Ätzung wie bei der chemischen, nachdem an einer Stelle der Leitungsdraht mittels Weichlotes befestigt ist, gedeckt, dann wird er als Anode einer Kathode aus gleichem Metall genau parallel gegenüber, damit die Ätzung vollkommen gleichmäßig wird, in das Bad gehängt. Sollen die Furchen verschieden tief werden, so wird der Gegenstand nach einiger Zeit herausgenommen, die flachen Stellen werden gedeckt und nun wird von neuem in Abstufungen geätzt.

Die galvanische Ätzung hat manchen Vorteil vor der chemischen. Sie ist feiner und schärfer, denn die chemische Ätzung ergibt — mikroskopisch betrachtet — keine scharfen Linien, sondern unregelmäßige Vertiefungen, die sich bei einer gewissen Tiefe stark verbreitern, so daß die Linien unterfressen sind, die galvanisch erzeugten Linien aber sind scharfe Furchen. Bei der galvanischen Ätzung treten keine Säuredämpfe auf, Metallverlust wird vermieden, denn das ausgeätzte Metall setzt sich an der Kathode ab, auch ist das Verfahren billiger als das chemische und verläuft rascher. Folgende Tabelle (nach **Buchner,** Das Ätzen und Färben der Metalle) enthält pro 1 Amperestunde Stromverbrauch die Menge des gelösten Metalls in Gramm:

Aluminium	0,337 g	Kupfer, einwertig	2,37 g
Blei	3,86 „	„ zweiwertig	1,186 „
Eisen, zweiwertig	1,04 „	Silber	4,025 „
„ dreiwertig	0,694 „	Zink	1,222 „
Nickel	1,093 „	Zinn, zweiwertig	2,23 „
		„ vierwertig	1,11 „

Zur Ausführung der elektrochemischen Metallätzung bringt man die mit der Zeichnung versehene Platte, auf der die Stellen, die erhaben bleiben sollen, mit einer gegen Säure widerstandsfähigen Isolierschicht versehen sind, mit dem einen Pol einer Stromquelle in Verbindung und verbindet den anderen Pol mit einer gleichgroßen Gegenplatte aus Metall oder Kohle. Das Plattenpaar wird dann parallel in eine verdünnte Säure getaucht, die das Metall anzuätzen vermag. **(D. R. P. 37 960.)**

Als Ätzelektrolyt für die z. B. das Muster tragende metallische Druckwalze eignet sich nach **A. P. 1362159** mineralsaure Eisensulfatlösung.

Ein galvanisches Ätzverfahren beschreibt **Böttger in Dingl. Journ. 181, 212.** Man ätzt die mit Platinchlorid beschriebene und dann vergoldete Platte mit einer Lösung von 1 Tl. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 in 16 Tl. Wasser, hängt sie nunmehr in einen Elektrolyten von schwefelsaurem Zinnoxyd als positive Elektrode ein und elektrolysiert mit einer Kupferplatte als negative Elektrode, bis der gewünschte Grad der Ätzung erreicht ist.

Über die Herstellung von geätzten Metallgegenständen siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 15.** Die sorgfältig gereinigte Messingplatte wird mit Asphaltfarbe bestrichen und die Zeichnung in die getrocknete, dünne, braune Schicht eingekratzt. Man läßt dann, nachdem man auch die Rückseite bestrichen hat, über Nacht trocknen und ätzt nun elektrolytisch in einem Bade von 10proz. Schwefelsäure, wobei der zu ätzende Gegenstand als Anode dient, während man als Kathode ein Messing- oder Kupferblech einhängt. Man elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Spannung von 3 Volt, entfernt mit einem weichen Pinsel die sich während des Vorganges bildenden, unlöslichen Substanzen und spült nach einigen Stunden ab (vgl. **D. R. P. 37 960**).

Zum galvanischen Einätzen von Fabrikzeichen in Messerschmiedewaren werden die auf der ganzen Fläche mit einem Harzdeckgrunde versehenen Gegenstände nach **D. R. P. 83 615** auf die positive Leitung einer Stromquelle gelegt, dann druckt man mit dem mit Pottaschelösung getränkten Stempel, spült, befeuchtet mit Salmiaklösung und ätzt durch Niederdrücken der mit der negativen Stromzuleitung verbundenen Metallplatte.

Schuberth empfiehlt besonders zur Herstellung der Messingschilder das galvanische Ätzen und beschreibt die betreffenden Verfahren ausführlich auf **S. 130** seines Buches. Das galvanische Ätzbad wird nach **Roseleur** zweckmäßig in folgender Weise hergestellt: Man vereinigt die Lösungen von 150 g Zinkvitriol in 5 l Wasser und von 450 g Soda ebenfalls in 5 l Wasser, gießt nach 12 Stunden die wertlose Flüssigkeit vom Bodensatz ab, suspendiert den Niederschlag in 6 l Wasser, löst in der Flüssigkeit 200 g Krystallsoda und portionsweise 200 g doppeltschwefligsaures Natron und vereinigt die erhaltene Lösung zur Gewinnung des galvanischen Ätzbades mit einer Lösung von 2 g arseniger Säure in etwa 4 l Wasser.

Zum galvanischen Ätzen von Metallen (besonders Silber) setzt man dem cyankalischen Elektrolyten zur Vermeidung der Unterätzung der Umrisse nach **D. R. P. 252 546** Doppelsalze des Aluminiums oder seine Salze mit Alkalien oder Erdalkalien (z. B. Kaliumaluminiumsulfat) zu.

Auch Gold wird nach **Techn. Rundsch. 1913, 206** besser als auf chemischem, auf galvanischem Wege geätzt, da nach ersterem Verfahren leicht ein Unterfressen des Ätzgrundes eintritt. Man hängt die zu ätzende Goldplatte als Anode in ein Bad aus Goldchlorid oder aus einer 10—20proz. Cyankaliumlösung und galvanisiert mit einer Spannung von 2—3 Volt. Der Goldchloridelektrolyt ist vorzuziehen, da der Ätzgrund in Cyankaliumlösung leicht abblättert.

Zum Glätten rohgoldener Ringe bringt man sie als Anode in ein Bad aus 1 l Wasser, 30 g gelbem Blutlaugensalz und 20 g Cyankalium, verwendet als Kathode ein Gold- oder Platinblech und elektrolysiert einige Minuten mit 20—25 Volt Spannung. **(Metallarbeiter 1917, Nr. 17/18.)**

Die elektrolytische Ätzung, z. B. in einem Bade von 10proz. Schwefelsäure, oder die chemische Ätzung mit wässerigen Lösungen von chlorsaurem Kali oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure beschreibt **E. Werner** in **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 265.**

Ein elektrolytisches Ätzverfahren für Druckformen aus beliebigem Metall ist in **D. R. P. 302 902** beschrieben.

Zum Anschärfen von Werkzeugen oder zur Auffrischung von Gravierungen hängt man die Stücke einige Minuten als positive Elektrode in ein saures Bad. **(D. R. P. 47 993.)**

Zum Schleifen und Schärfen von Werkzeugen auf galvanischem Wege, das gegenüber dem einfachen Ätzen gleichmäßiger angreift und den Vorteil hat, daß die der Kathode nächstliegenden Stellen der Schneidfläche anders angegriffen werden als die tieferliegenden Punkte, was eben der Zweck des Anschärfens ist, hängt man das Werkzeug als Anode in Verbindung mit Kohle als Kathode oder besser noch, um die Verschmutzung des Elektrolyten durch Kohle zu vermeiden, mit einer Bleikathode in ein Schwefelsäurebad vom spez. Gewicht 1,18 und leitet den Strom durch. **(E. Marks, Elektrochem. Zeitschr. 17, 174.)**

Um eine kupferne oder messingene Walze oder Platte für den Kattundruck zu gravieren, wird der Gegenstand schwach versilbert und hierauf die Zeichnung mit Kopalfirnis aufgemalt oder aufgedruckt. Der Gegenstand wird hierauf in eine Lösung von Cyankalium von 1 : 10 eingetaucht und dem galvanischen Strom ausgesetzt, wodurch sich der feine Silberüberzug löst; die Platte oder Walze wird hierauf in einer Lösung von Silbernitrat oder Salpetersäure geätzt. Nach Entfernung des Firnisses erscheint die Zeichnung erhaben. — Soll ein vertieftes Muster hervorgebracht werden, so wird die Zeichnung vor der Versilberung mit Kopalfirnis auf das Metall aufgetragen, der nach der Versilberung mit Terpentinöl wieder entfernt wird, worauf man den Gegenstand galvanisch versilbert. **(Dingl. Journ. 108, 358.)**

76. Beizen und Mattieren der Metalle.

Unter Beizen des Metalles versteht man alle die Behandlungen, die dazu dienen, die Metalloberfläche durch Säuren oder auch Salzlösungen von Oxyd zu reinigen. Dieser chemische Prozeß wird meist noch durch Scheuern und Bürsten gefördert. Die Art der Beizflüssigkeit richtet sich nach den Eigenschaften des Metalles und die Dauer des Vorganges nach der Stärke der verunreinigenden Schicht. Nach dem Beizen wird der Gegenstand, um jeden Rest anhaftender Säuren zu entfernen, in schwach alkalischem Wasser, dann in reinem Wasser gespült und in Sägespänen getrocknet. Die Beize, die zur Reinigung und Glanzgebung des Kupfers und seiner Legierungen verwendet wird, nennt man Gelbbrenne. Sie besteht aus Salpeter- und Schwefelsäure und Kochsalz; oft werden ihr organische Bestandteile, wie Sägespäne oder Glanzruß, beigefügt.

Zur Milderung der Beizwirkung von Säuren, wie Schwefelsäure von 8—15° Bé, setzt man dem Beizbade (wie schon **Thomas** und **Delisse** angaben) gewisse organische Substanzen, wie z. B. Glyzerin, künstlichen Gerbstoff, Kreosot, Naphthalin, Fettsäuren, oder auch Schwefel, Holzteer oder Steinkohlenteer-Öl zu. **(Dingl. Journ. 107, 446.)**

Zur Ersparnis von Säuren beim Beizen der Metalle kann man in erster Linie das Natriumbisulfat verwenden, das als Abfallprodukt der Salpeterfabriken des Krieges massenhaft zur Verfügung stand und neben 1—2% Salpetersäure 30—35% freie Schwefelsäure und überdies neutrales Sulfat enthält, das durch Lösen des Salzes bei 60° und Auskrystallisieren bei 30° entfernt werden kann. Man stellt die verbleibende Lösung dann für Messing auf 5% Schwefelsäure ein und setzt ihr für das Beizen von Eisen und Stahl, nicht aber für Patronenmessing, etwas Arsenik zu. Schmiedbarer Eisenguß erhält so zwar einen bläulichen Farbton, doch wird der Rostansatz stark verhindert. Boraxüberzüge auf Messing lassen sich durch Bisulfat nur schlecht entfernen, auch verringern Verunreinigungen seine Wirkung sehr stark, ein Nachteil ist außerdem, daß die starke Viscosität der Lösung, die sich allerdings durch Erhitzen verringern läßt, das Eindringen der Beizflüssigkeit in Hohlräume oder Röhren verhindert. — Man kann ferner an Beizsäuren sparen, wenn man die Gegenstände mehr als es bisher geschah in Trommeln mechanisch unter Verwendung von Granitsand reinigt, oder wenn man mit sehr verdünnter heißer Schwefelsäure oder Salzsäure bzw. elektrolytisch beizt, die Zunderschicht durch Abschrecken der geglühten Waren lockert und die Bildung von Oxydschichten überhaupt durch Ausglühen in reduzierenden Gasen und in geschlossenen Glühöfen verhindert. **(E. Scott,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 115.)**

Verfahren und Vorrichtungen zum Beizen von Metallgegenständen bzw. Hohlkörpern aus Metall sind z. B. in **D. R. P. 285 441** bzw. **291 393** beschrieben.

Die von den Siemens-Schuckert-Werken in Berlin errichtete Anlage zum Beizen von Metallgegenständen, in der alle Einrichtungen zum Schutze der Arbeiter gegen nitrose Gase vorhanden sind, ferner die angeschlossene Neutralisationsanlage, in der die Beizwässer teilweise entsäuert und entkupfert werden, beschreibt **P. H. Perls** in **Elektrochem. Zeitschr. 21, 235.**

Das elektrolytische Beizen erfolgt wie der galvanische Ätzprozeß durch Einhängen des Gegenstandes als Anode mit einer Metallkathode in ein schwaches Säurebad.

Das Mattieren ist ein Ätzprozeß, bei dem das Ätzmittel nur kurze Zeit auf die freie gereinigte Metallfläche einwirkt.

Die Metalle können auf chemischem oder mechanischem Wege mattiert werden, mechanisch mit Seifenwasser und Bürsten aus Gußstahl- oder Messingdraht, entweder mit der Hand oder mit einer rotierenden Zirkularkratzbürste oder mit dem Sandstrahlgebläse, wobei Zinn- oder Glassand von verschiedener Korngröße, je nach Art der Mattierung, mit großer Geschwindigkeit gegen das Metall geschleudert wird.

Auf chemischem Wege wird durch Mattbrennen oder Mattverkupfern eine stumpfe Metalloberfläche erreicht. Beim Mattbrennen wird der Gegenstand längere Zeit in eine heiße Mattbeize aus Schwefelsäure, Salpetersäure, Kochsalz und Zinksulfat gebracht, wobei das Zinksulfat der mattierende Stoff ist, der ungleichmäßig auf die Oberfläche einwirkt, d. h. einzelne Stellen stärker angreift als andere, so daß eine rauhe Oberfläche entsteht. Das Metall wird um so matter, je mehr Zinksulfat der Beize beigefügt wurde, und je länger es dem Bade ausgesetzt wird. Waren, die versilbert, vergoldet usw. werden, werden oft dadurch mattiert, daß man sie, bevor man die Oberfläche mit einem anderen Metall überzieht, matt verkupfert. Vor allem geschieht dies beim Galvanisieren, indem man auf den Gegenständen bei kleiner Stromdichte in sauerem Bade Kupfer niederschlägt.

Man erhält einen stumpfen, samtartig weichen Mattgrund, wenn man die Gegenstände (Blei, Zinn, Zink usw. werden vorher in einem cyankalischen Kupferbade verkupfert) in ein Bad bringt, das auf 5 l destilliertes Wasser 700 g Kupfervitriol und 125 g Schwefelsäure enthält. Stromspannung 1—2 Volt. Je nach der Weiterbehandlung (sofortigem Vergolden oder Auflockern des Belages mit einer Bürste oder mit dem Sandstrahlgebläse), bleibt der Ton stumpf, samtartig oder erhält beim nachfolgenden Vergolden einen leichtschimmernden Glanz. Massenartikel werden in der Gelb- oder Mattbrenne, bzw. in der Matt- und Glanzbrenne mattiert. Vorschrift für eine Glanzbrenne: Die entfetteten Gegenstände werden in die Brenne getaucht, die aus 5 l Salpetersäure (36° Bé), 75 g Kochsalz, 75 g Glanzruß und 3½ l 60gräd. Schwefelsäure besteht, und so lange darin gelassen, bis sie sich mit einem grünen Schlamm bedecken, dann wird reichlich gespült, man geht durch eine 0,5proz. Cyankalilösung und galvanisiert sofort. Vorschrift für eine Mattbrenne: Sie besteht aus 3 kg 36gräd. Salpetersäure, 2 kg 66gräd. Schwefelsäure, 15 g Kochsalz und 15 g Zinkvitriol. Je länger die Gegenstände in der gut ausgekühlten Brenne liegen bleiben, um so matter werden sie. Schließlich lassen sich Gegenstände auch mechanisch mattieren, hierüber s. Originalarbeit. Weitere Vorschriften finden sich bei den einzelnen Metallen. (**Elektrochem. Zeitschr. 1911, 266, 297.**)

Über einzelne Mattierungs- und Beizverfahren (Flußsäure usw.) siehe die einzelnen Metalle.

Über Aufarbeitung der Beizlaugen s. **[128]**.

Metalle schleifen, polieren, putzen, reinigen.

77. Literatur und Allgemeines. (Polierfeilen.)

Wahlburg, V., Die Schleif-, Polier- und Putzmittel. Wien und Leipzig 1913. — Siddon, G. A., Das Schleifen, Polieren und Färben der Metalle. 6. Aufl. Leipzig 1920.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 18 ff.** berichtet **G. Schneemann** über Metallputzmittel und bringt eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung der Putzseifen, -pasten, -pulver, -steine und der flüssigen Metallputzmittel.

Über die Metallschleif-, -polier- und -putzmittel siehe die Aufsatzfolge von **Mayer** in **Seifens.-Ztg. 43, 519 ff.**

Über Putzpulver-, salben, -pasten, -seifen, -steine und -wässer siehe ferner **Farbenzeitung 1913, 1394.**

Die verschiedenen Formen der Sandstrahlgebläseanlagen für Zwecke der Gußputzerei und Reinigung metallischer Teile beschreibt **K. Abeking** in **Stahl u. Eisen 39, 705.**

Über das Polieren galvanisch erzeugter Metallniederschläge und die Abhängigkeit der Erzielung hoher Glanzpolitur von dem festen Haften der Plattierung auf der Unterlage, das wieder nur bei sorgfältigster Entfettung und einwandfreier Galvanisierung erzielt werden kann, siehe **G. Nikolaus, Elektrochem. Zeitschr. 1917, 193.**

Das Schleifen der Metalle dient dazu die Oberfläche durch Wegnahme feinster Teilchen zu reinigen und glatt zu machen oder zur Herstellung von Schneiden und Spitzen an Metallwaren.

Das Polieren der Metalle ist ein höherer Grad des Schleifens und hat den Zweck, die von der genannten Operation zurückgebliebenen Unebenheiten zu entfernen oder niederzudrücken. Man poliert weiche Metalle demnach mit geeigneten sehr glatten, harten Werkzeugen (Polierstahl, Blutstein oder Achat) oder man verwendet zum Glanzschleifen, d. i. zum Entfernen der Unebenheiten mehr oder weniger harte, pulverförmige Schleifmittel in dieser Form oder in geeigneter breiartiger Suspension mit Fetten oder Ölen.

Es sei erwähnt, daß die Art des Poliermittels auch einigen Einfluß auf die Farbe der Metalloberfläche ausübt. Man erhält z. B. durch Polieren von Messing mit Wienerkalk eine blaßgelbe

Färbung der Metalloberfläche, während dasselbe Poliermittel den Stahl von dem bekannten schwärzlichen Schein befreit. Auch das unter dem Namen Polierrot, Englischrot usw. in den Handel kommende rote Eisenoxyd verändert die Oberfläche, z. B. der polierten Edelmetalle. **(Techn. Rundsch. 1911, 733.)**

Zur Verhütung des Einfressens des Polierstahles verwendet man beim Polieren der Metalle nach **Techn. Rundsch. 1910, 242** reibungsherabmindernde Mittel, zu denen vor allem Seifenwasser, Öle, Bierhefe, Abkochungen von isländischem Moos in Bier und ferner Eiweiß zählen.

Nach **Techn. Rundsch. 1911, 639** setzt sich eine andere Flüssigkeit, die zur Befeuchtung des Druck- oder Polierstahles dient, zusammen aus 1 kg Orangeschellack (gelöst in Spiritus), 1 kg gepulverter Kurkamawurzel, 2 kg Weinstein, 50 g Rindsgalle, 100 g Spiritus und 3 l Wasser. In diese Flüssigkeit wird entweder der Druckstahl eingetaucht oder man umwickelt ein Holz mit einem Leinwandlappen, der mit der Politur getränkt ist, und hält ihn auf die Stelle, wo man mit dem Stahl drückt.

Die Kompositionsfeilen, die zum Polieren feiner Stahlgegenstände, ferner zum Auftragen von Polierrot dienen, erhält man aus einer Legierung von 8 Tl. Kupfer, 9 Tl. Zinn, 1 Tl. Zink und 1 Tl. Blei, die unter einer Boraxdecke in einem hessischen Schmelztiegel zusammengeschmolzen, in eine Lehmform ausgegossen und nach dem Erkalten abgeschliffen werden. **(Dingl. Journ. 136, 458.)**

Das Putzen und Reinigen der Metalle schließlich ist nur graduell von den beiden genannten Verrichtungen verschieden. Poliert werden neue, den Erzeugungsort verlassende Waren, geputzt und gereinigt dagegen im Gebrauch stehende Metallgegenstände. Die Mittel enthalten im letzteren Falle Chemikalien, die Polierpräparate wirken vorwiegend mechanisch.

Man unterscheidet Metallputzmittel in Seifen-, Pasten-, Pulver- und Steinform und weiter flüssige, wasserhaltige (Putzwässer) und wasserfreie (Putzcreme-) Präparate.

Putzpomaden sind innige Gemenge der mineralischen Bestandteile mit Fetten, Wachsen oder Ölen, während Putzwässer meistens Seifenlösungen mit oder ohne Zusatz von Spiritus, Benzin u. dgl. sind, die die wirksamen polierenden Bestandteile in Suspension enthalten.

Die reinigende oder oxyd- bzw. schmutzlösende Wirkung wird auf mechanischem Wege durch Zusatz von Kieselkreide, Kieselgur, Bolus, Tripel, Schmirgel, Kalk, Sand, Glas usw. bewirkt, während der Zusatz von Seifen, überschüssigem Alkali, vor allem aber Ölsäure und Oxal- oder besser noch Weinsäure, chemisch reinigend wirken. Schmutzlösend wirken auch Erdöl, Tetrachlorkohlenstoff und Sprit, wobei jedoch mit dem Erdölzusatz sparsam umgegangen werden muß, da sonst die Polierwirkung nicht bis zum hohen Glanze führt. Man verwendet als witterungsbeständige und glanzerzeugende Metallputzmittel für Automobile, Treppengeländer usw. reine Oleinkreidepasten oder flüssige Putzcremes, deren erdige Bestandteile durch Wachsseifen in Suspension gehalten werden, während in Privathaushaltungen hauptsächlich die Putzwässer und in Fabriken, in der Metallindustrie und im Wirtsgewerbe vor allem Putzcremes Anwendung finden. Die Putzpomaden dienen zur Behandlung von im Betriebe befindlichen Maschinen, die Putzsteine und Putzpulver zum Polieren von Weißmetall und die Putzseifen schließlich in der Edelmetallindustrie.

Alle Metallpolier- und -putzmittel müssen schwach alkalisch reagieren (was man besser noch als mit Ammoniak, da dieses sich verflüchtigt, durch Zusatz von etwas Natronlauge erreicht), da sich sonst wegen des Gehaltes der Putzpomade an unverseifter Ölsäure Grünspan in den Fugen der geputzten Gegenstände ansetzt. **(Seifens.-Ztg. 1912, 1260.)**

Beim Polieren und Putzen von Metallwaren setzt man der Polierflüssigkeit im Faß oder in der Glocke zur Verhinderung der sonst bei längerer Polierdauer auftretenden Oxydation so viel Borsäure zu, daß das überschüssige Alkali zur Neutralisation ausreicht, also keine freie Fettsäure entstehen kann. **(D. R. P. 284 558.)**

Nach **D. R. P. 266 232** setzt man zu polierenden Eisen- oder Stahlgegenständen im Scheuerfaß Cyansalze zu. Besonders bewährte sich eine wässerige Lösung von Soda und Cyankalium.

78. Polier-, Schleif-, Putzpulver und -steine.

Zur Herstellung eines Schleifmittels preßt man ein mit dem betreffenden Schleifpulver versetztes flüssiges Gemenge von Blei und Antimon in heißen Metallformen unter hohem Druck zusammen. **(D. R. P. 31 712.)**

Zur Gewinnung des zum Polieren von Schliffen besonders geeigneten Aluminiumoxydes erhitzt man entwässerten und zerkleinerten Ammoniumalaun bis zur völligen Verflüchtigung des Schwefeldioxydes in einem Platintiegel auf 1000—1100° und mahlt das Produkt in einem Porzellanmörser. **(S. Steinberg, Zentralbl. 1920, IV, 280.)**

Nach **Dingl. Journ. 163, 159** ist feines Chromoxyd ein Metallschleif- und -poliermittel, das besonders bei Verwendung zum Polieren des Stahles vor dem Schmirgel bedeutende Vorzüge besitzt. Man erhält es nach **Stoß** am besten durch Glühen von Kaliumbichromat, wobei sich ein Gemenge von einfach chromsaurem Kali und Chromoxyd bildet, aus dem man das lösliche Salz durch Auslaugen entfernt. Vergl. **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1868, 334** und **[722]**.

In **Dingl. Journ. 132, 275** beschreibt **A. Vogel** die Herstellung eines für Polierzwecke besonders geeigneten Eisenrotpulvers durch Erhitzen von kleesaurem (oxalsaurem) Eisenoxydul auf

Blechen bis zur Zersetzung des Salzes. Man löst Eisenvitriol in kochendem Wasser, setzt konzentrierte Oxalsäurelösung zu, wäscht den entstandenen gelben Niederschlag neutral und zersetzt das Salz bei Temperaturen über 200°. Das kleesaure Eisenoxydul verwandelt sich unter Erglühen in rotes Eisenoxyd von außerordentlich lockerer Beschaffenheit, so daß ein Schlämmen desselben nicht erforderlich ist. Ebenso erhält man durch Glühen von kleesaurem Zinnoxydul Zinnasche von sehr feiner Beschaffenheit.

Das zum Polieren und Putzen von Goldwaren besonders geeignete Eisenoxyd stellt man nach **Dingl. Journ. 186, 489** her wie folgt: Man löst Eisenfeilspäne in Salzsäure, fügt Ammoniakflüssigkeit zu so lange als noch ein Niederschlag entsteht und trocknet diesen, ohne ihn auszuwaschen, bei so niedriger Temperatur, daß sich das anhaftende Ammoniak nicht völlig verflüchtigt. Hierbei entsteht aus dem ursprünglich gebildeten Eisenoxydul Eisenoxyd, und zwar erhält man ein Gemenge von 70% des letzteren und 30% Ammoniak; jenes eignet sich in dieser Form besonders gut als Putzpulver. Nach anderen Angaben mischt man das Eisenoxyd mit der 50fachen Menge kohlensaurer Magnesia.

Nach **Böttger, Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1853, 59** erhält man ein Polierpulver für feine Stahlwaren durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile Eisenvitriol und Kochsalz in einem flachen Tiegel zur Rotglut, so lange als sich Dämpfe entwickeln und bis die Masse anfängt zu fließen. Die veilchenblaue, schuppige, glimmerähnliche Masse wird, um die löslichen Salze zu entfernen, mit Wasser ausgekocht und zur Entfernung der leichteren Teile des nicht krystallisierten Oxydes, die ebenfalls ein treffliches Polierpulver geben, mit Wasser geschlemmt. Besonders zur Präparierung von Abziehriemen für Rasiermesser soll sich dieses Präparat eignen, nachdem die leichteren Teile weggeschwemmt sind, doch muß während des Glühprozesses darauf geachtet werden, daß man die Erhitzung unterbricht, wenn die Masse veilchenblau ist, da sie bei höherem Erhitzen schwarz und zu hart wird.

Als Putz-, Polier- und Schleifmittel eignet sich der bei der Bauxitaufschließung zurückbleibende Rotschlamm, der Eisenoxyd, Silicate, kleine Mengen Ätzalkali und Soda und ferner unaufgeschlossene harte Bauxitteilchen enthält und dem man zur Verseifung des vorhandenen Alkalis die entsprechende Menge Fett zusetzt. **(D. R. P. 329 972.)**

Nach **D. R. P. 230 757** ist ein sehr geeignetes Poliermittel für Metalle das Zirkonoxyd.

Zur Herstellung des Stahlpulvers, das man an Stelle des Schmirgels zum Schleifen und Polieren von Metallen, Glas und Steinen verwenden kann, erhitzt man den Stahl nach **Verdot,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1858, 49** zur Weißglut, schreckt ihn hierauf in kaltem Wasser ab und mahlt ihn in gußeisernen Mühlen bis zur gewünschten Körnung.

Eine sehr einfach zusammengesetzte Schleif- und Poliermasse besteht nach **A. Vogel, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1864, 616** aus einem geschmolzenen und gepulverten Gemenge von 20—30 Tl. Schwefel und 25 Tl. Glas- oder Bimssteinpulver. Das Mittel soll sich auch zum Ausfüllen von Fugen in Säurebehältern eignen.

Zur Herstellung eines Schleifpulvers siebt man zerkleinertes Porzellan und befestigt die erhaltenen Körner mittels eines Klebmittels auf Leinen, Papier, Holz u. dgl. **(D. R. P. 26 456.)**

Ein Putzpulver für Goldarbeiter besteht nach **Dingl. Journ. 166, 400** aus 4,3 Tl. Bleiweiß, 17,4 Tl. Kreide, 1,7 Tl. kohlensaurer Magnesia, 4,3 Tl. Tonerde, 2,6 Tl. Kieselerde und 1,7 Tl. Eisenoxyd.

Zum Schleifen von Zink- und Aluminiumdruckplatten oder lithographischen Steinen verwendet man ein Pulver, das aus 30 Tl. Kaliumbioxalat, 30 Tl. Schleifmehl, 20 Tl. wasserlöslichem Farbstoff und 20 Tl. Holzsägemehl besteht. Das Schleifpulver entfernt das Druckbild leicht und schnell und man vermeidet die zeitraubende Bearbeitung der Platten mittels teurer Maschinen oder von Hand mittels Bimssteines und mehrerer Wascharbeiten. **(D. R. P. Anm. T. 15 631, Kl. 15 l.)**

Zur Herstellung eines Polier- und Putzpulvers, das zugleich schleifende und polierende Wirkung besitzt, überzieht man ein hartes Schleifpulver (Kieselgur, Tripel, Sand) durch Glühen unter Luftabschluß zusammen mit Erdölrückständen, Blut, Holz- oder Kohlenpulver mit einer weichen Kohleschicht und erhält so ein Produkt, das nicht durch bloße mechanische Vermischung der Bestandteile erzeugt wurde, sondern aus einzelnen harten, mit einer weichen Kruste überzogenen Körnern besteht. **(D. R. P. 229 742.)**

Das beste allgemein angewendete Poliermittel für Gußeisen ist nach **Techn. Rundsch. 1910, 516** der Wienerkalk, der in gebrannter und ungelöschter Form in den Handel kommt und zu diesem Verwendungszwecke möglichst fein und körnerlos sein muß. Da er seine Wirksamkeit nur so lange behält als er ätzend wirkt und weder Wasser noch Kohlensäure aus der Luft angezogen hat, muß man ihn in luftdicht schließenden Behältnissen aufbewahren. Vor dem Gebrauch verreibt man die nötige Menge des Poliermittels mit etwas Branntwein oder Spiritus. Man gewinnt den Wiener Kalk durch Brennen möglichst silicatfreien, auch sonst völlig reinen Dolomitkalkes. **(Tonind.-Ztg. 36, 1258.)**

Ein geeigneter Rohstoff vom Monte-Salvadore bei Lugano enthielt 56,250 Tl. kohlensauren Kalk, 36,825 Tl. kohlensaures Magnesium, 3,200 Tl. Tonerde und Eisenoxyd, 3,725 Tl. Wasser und Verlust. **(Brunner, Dingl. Journ. 132, 155.)**

Nach **D. R. P. 233 624** wird ein Polierpulver für Nickel und Silber durch Ausglühen von Papierasche gewonnen.

Ein vorzügliches Poliermittel für die Metallindustrie erhält man nach **Techn. Rundsch. 1910, 114** durch Mahlen von Pflaumenkernen zu Mehlen verschiedener Körnung.

Als Metallputzmittel sind auch die Spaltungsprodukte der Eiweißkörper und ihre Salze für sich allein oder im Gemisch mit Kreide, Schmirgel usw. verwendbar. **(D. R. P. 314 398.)**

Eine gute Putzwirkung besitzen auch die Rhodansalze, die man den üblichen mineralischen Stoffen und Cyanverbindungen als Metallputzmittel zusetzt. **(D. R. P. 321 684.)**

Über die Verwendung von Chlorsilber als Putzpulver für Neusilber siehe **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1876, 576.**

Putzsteine erhält man nach **D. R. P. 18 149** durch Vulkanisieren eines heiß bereiteten Gemenges von 2 Tl. Kautschuk, 4 Tl. Schmirgelpulver, 1. Tl. Terpentin und der nötigen Schwefelmenge.

Ein Putzstein für Silber wird nach **G. Schneemann, Seifens.-Ztg. 1913, 78** hergestellt durch Verkneten eines Gemenges von je 30 Tl. kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk mit 15 Tl. Kieselgur und einer Lösung von 1,8 Tl. Dextrin in 15 Tl. Wasser.

Zur Herstellung eines Metallputzmittels verarbeitet man Natriumbisulfat im Gemenge mit etwa 25% Schwefelsäure und möglichst wenig Wasser mit Kieselgur und Quarzmehl zu einer formbaren Masse. **(D. R. P. 294 804.)**

Als Putz-, Polier- und Reinigungsmittel eignet sich eine Paste aus Gasfilter- oder Gichtstaub mit Stearinöl, Seife, Wachs und Spiritus. **(D. R. P. 334 057.)**

79. Putzseifen, -pomaden, -flüssigkeiten. — Einschleifpasten, Streich-(Abzieh-) Riemenbelag, Herdplattenschleifmittel.

Alle flüssigen Metallputzextrakte von Art des „Kaols" bestehen aus wäßrigen Seifenlösungen, seltener aus Wachs-, Stearin- oder Ölemulsionen, die man mit geschlemmter Kieselkreide fein verreibt und so haltbare Suspensionen der Kieselteilchen erhält. Häufig enthalten diese Mittel noch Benzin, Petroleum, Vaselinöl oder Sprit, deren Anwesenheit sich durch den Geruch verrät. Eine große Zahl guter Vorschriften zur Herstellung solcher Putzmittel findet sich in **Seifens.-Ztg. 1910, 1072, 1210** und **1290.** „Kaol" selbst wird erhalten aus 3,5 Tl. Olein, 2,5 Tl. Salmiakgeist (25 proz.), 2,5 Tl. denaturiertem Spiritus, 2,5 Tl. Petroleum, 25 Tl. Wasser und 15 Tl. geschlemmter Pariser Kieselkreide.

Ein Metallputzmittel von Art des „Sidols" erhält man nach **G. Schneemann, Seifens.-Ztg. 1913, 54** durch Verrühren einer heißen Lösung von 4 Tl. Talgkernseife in 20 Tl. kochendem Wasser mit 22 Tl. feinst geschlemmter Kieselkreide und 8 Tl. Kieselgurpulver, worauf man eine Lösung von 5 Tl. Oxal- oder Weinsäure in 10 Tl. kochendem Wasser zusetzt und schließlich mit 3 Tl. neutralem Wollfett und 12 Tl. denaturiertem Spiritus verrührt. Vorschriften zur Gewinnung von Produkten nach Art des Geolins, Kaols und Solarins finden sich im Original.

Eine Putzpomade, ähnlich dem Handelsprodukte „Amor" gewinnt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1236** durch Verrühren einer Schmelze von 6 kg Ceresin und 44 kg hellem Destillatolein mit 50 kg feinster Kieselkreide. Das Olein kann durch Wollfettsäure, Tranfettsäure oder Vaselinöl ersetzt werden.

Die Putzcreme „Solarine" wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 250** hergestellt durch Verschmelzen von 10 kg weißem Olein mit 5 kg Stearin, worauf man 20 kg Terpentinöl, dann 25 kg hochsiedendes Benzin oder Petroleum, 5 kg 96 proz. Spiritus, 6 kg Salmiakgeist (spez. Gew. 0,96), 5 kg Wasser zugibt und zuletzt 20 kg geschlemmte weiße Kieselgur einrührt.

Zur Herstellung eines flüssigen Aluminiumputzmittels vermischt man nach **Pharm. Ztg., Berlin 1912,** 6 Tl. helles Olein mit 3 Tl. denaturiertem Spiritus und 4 Tl. Salmiakgeist (0,960), mischt ferner 40 Tl. 1 proz., wässerigen Seifenwurzelextrakt durch Schütteln mit 2 Tl. rotem Bolus, vereinigt beide Flüssigkeiten und setzt behufs gleichmäßiger Verteilung langsam 15 Tl. geschlemmter Kieselkreide zu.

Um die in den flüssigen Metallputzmitteln suspendierten mineralischen Stoffe am Absetzen zu verhindern, gibt man jenen nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1260** am besten die möglichst konzentrierte Lösung einer reinen Talgkernseife zu oder verwendet diese überhaupt als Träger für die mineralischen Stoffe, von denen neben Kreide in erster Linie Kieselgur in Betracht kommt. Allgemein poliert man Kupfer, Messing, Neusilber, Tombak und ähnliche Legierungen mit Wienerkalk und Stearinöl, Gold mit Eisenoxyd (Goldrouge) usw.

Zur Herstellung eines Poliermittels für Metalle erhitzt man nach **Ö. P. v. 29. Januar 1881** 8—9 Tl. Stearin, 32—38 Tl. Hammelfett, 2—2,5 Tl. Kolophonium, 2—2,5 Tl. Stearinöl und 48 bis 60 Tl. Wiener-Kalkpulver. Die Poliermasse muß, um ihre Zersetzung zu verhüten, in dicht schließenden Büchsen aufbewahrt werden.

Ein flüssiges Metallputzmittel wird hergestellt durch vollständiges Durchtränken von 20 Tl. Kieselkreide mit 10 Tl. Olein, Versetzen dieser Masse mit 3 Tl. Weinsäure in 60 Tl. Wasser und Vermischen mit 7 Tl. Ammoniak (0,910). — Eine andere, bessere Metallputzcreme wird hergestellt durch Verrühren von 25 Tl. feinster Kieselkreide mit 20 Tl. Olein und 50 Tl. Petroleum. Die erhaltene Masse wird unter fortwährendem Verrühren mit 5 Tl. Ammoniak (0,910) versetzt. **(R. König, Seifens.-Ztg. 41, 1116.)**

Ein flüssiges Metallputzmittel erhält man aus 50 Tl. Kieselkreidemehl und der Lösung von 180 Tl. Rhodansalz in 170 Tl. Wasser. **(D. R. P. 321 684.)**

Ein Metallputzmittel besteht ferner aus Erdöl, Methylalkohol, einem bekannten festen Polierpulver, Oleinsäure, Fett und einem Gemisch von basischem Eisensulfat mit Natriumsulfat und Spuren von Sulfaten des Cadmiums, Kupfers, Chroms, Nickels, Zinks und Mangans. **(E. P. 3367/1914;** vgl. **E. P. 17 672/1912.)**

Eine Metallputzpomade wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 4½ kg Paraffin, 7½ kg Talg, 20 kg hellgelbem Vaselinöl, 13 kg Ölsäure und 250 g Mirbanöl; dieser Mischung setzt man für rote Pomade 55 kg Eisenrot, für Weiß oder Cremefarben etwa 50 kg weißen oder gelblichen Tripel zu. **(Seifens.-Ztg. 1911, 681 ff.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 32** wird eine Polierpaste für Metallwaren durch Verschmelzen von 3 Tl. Ceresin, 12 Tl. Olein und 20 Tl. Vaselinöl erhalten. Der Masse werden im lauwarmen Zustande 50 Tl. feinster Tripel und evtl. zur Rotfärbung etwas Alkannin zugesetzt.

Zur Gewinnung eines Poliermittels für Metalle verreibt man nach **E. P. 21 181/1912** 1 Tl. Polierrot, 2 Tl. Kreide, 2 Tl. Ammoniumcarbonat und 4 Tl. weicher Seife mit heißem Wasser zu einem dünnen Brei.

Die Herstellung von Putzmitteln mit einem Zusatz von Saponin ist in **D. R. P. 259 985** beschrieben.

Die Herstellung eines Poliermittels aus Eisenoxyd und Vaselin ist in **A. P. 190 126** beschrieben.

In **Ö. P. 56 753** wird ein Putzmittel beschrieben, das aus einem der üblichen Poliermittel und Trichloräthylen als Anteigemittel besteht. Man soll mit diesem Präparat Reinigung und Hochglanz erzielen, ohne daß das Metall irgendwie angegriffen wird.

Zur Bereitung von Polierwachs für Metalle verarbeitet man 75 Tl. Tripel oder seines Gemisches mit Kieselerde in einer heizbaren Misch- oder Knetmaschine mit einer Schmelze von 10 Tl. Weichparaffin und 15 Tl. Montanwachs unter Zusatz von Stearin. Die erhaltene Masse wird heiß in entsprechende Blechformen mit schiefen Wänden oder in Papphülsen abgefüllt. **(R. König, Seifens.-Ztg. 1919, 741.)**

Nach **G. Gallé, Seifens.-Ztg. 1913, 452** erhält man eine Einschleifpaste für Hahnküken durch Vermischen von 55 Tl. hellem Zylinderöl und 5 Tl. Ceresin mit 40 Tl. Glaspulver, das man in besonders spröder und fein verteilter Form erhält, wenn man rotglühendes Glas in Wasser wirft und dann fein pulvert. In der Arbeit finden sich weitere Vorschriften zur Gewinnung chemisch technischer Präparate für die Metallindustrie (Blech- und Eisenlacke, Härtepulver, Lötpulver usw.).

Zur Herstellung einer Schleifpaste verrührt man Seifenmassen nach **D. R. P. 268 214,** um ein Festbrennen der Seifenmasse zu verhindern, mit Erdalkaliseifen und fügt dann die betreffenden Schleifpulver unter Zusatz voluminöser Füllpulver (Korkmehl oder Lykopodium) zu, die das Absetzen der schweren Mineralpulver verhindern.

Zum Schärfen der Rasiermesser eignet sich eine Paste aus gleichen Teilen kohlensaurem Eisenoxydul und Schweinefett oder eine Lederbelagsmasse, bestehend aus gleichen Teilen von gepulvertem Schiefer, Wiener Kalk, Blutstein, Zinnasche, mit Erdöl angeteigt und parfümiert. **(Mitt. d. Gew.-Vereinsbl. d. Stadt Fürth 1850, Nr. 25.)**

Streichflächen zum Schärfen bzw. Polieren bestehen aus einer Kautschukgrundmasse, die warm oder gelöst mit 4 Tl. Schmirgelpulver, 1 Tl. Zinn- und Bleiasche, $^1/_2$ Tl. Graphit, bzw. 3 Tl. Schmirgel, 2 Tl. Zinn- und Bleiasche, 1 Tl. Colcothar gemischt wird. Die aus der Masse gepreßten Platten werden zweckmäßig mit Leim oder Guttaperchalösung auf Holzflächen befestigt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1260.)**

Zur Herstellung einer Streichriemensalbe schmilzt man nach **Schubert,** Ref. in **Dingl. Journ. 1851, 70** Guttapercha mit dem gleichen Gewicht gelöschtem Kalk, streicht die Masse durch ein Sieb, legt sie pastös auf Lindenholz auf, erwärmt den Überzug und reibt oberflächlich feinstes Schiefer- oder Blutsteinpulver ein. Die Masse soll sehr gut schärfen und das Messer vollkommen rein erhalten.

Ein Lederfett für Abziehriemen wird nach **Leipz. Drechsl.-Ztg. 1911, 253** hergestellt durch Schmelzen von 2 Tl. gelbem Wachs, 1 Tl. Harz, 1 Tl. dickem Terpentin, 4 Tl. weißer Seife und 4 Tl. Olivenöl, dann trägt man 2 Tl. engl. Rot, 10 Tl. Schmirgel, 3 Tl. Bimsstein, 4 Tl. Blutstein und 9 Tl. Graphit ein.

Zum Schleifen und Polieren von Eisenteilen, insbesondere von Herdplatten, wird nach **Techn. Rundsch. 1911, 249** eine Salbe aus künstlichem Vaselin, Schmirgel und Graphit verwendet. **(Vgl. A. P. 190 125.)**

Ein anderes Putzmittel für Herdplatten besteht aus gleichen Teilen scharfkörnigem Sand, Schmirgel, geschlämmtem Ton, Natronlauge und Natriumpentasulfid. **(D. R. P. 168 303.)**

80. Metallreinigungsmittel. — Maschinen, Uhren, Gasmesser, Fahrradbestandteile, Metalldenkmäler, Bronzen, Münzen reinigen.

Wie zur Dekapierung **[I. 46]** von Metallgegenständen eignet sich auch zu ihrer Reinigung als Putzflüssigkeit eine alkalische Wasserstoff- oder Metallsuperoxyde enthaltende Lösung. Man kann Natrium- oder Bariumperoxyd verwenden, wobei in letzterem Falle die Metallstücke zur Entfernung des anhaftenden Bariumcarbonats in sehr verdünnter Essigsäure gespült werden. **(D. R. P. 261 984 und 257 990.)**

Ein nur den Schmutz beseitigendes, die Oberfläche nicht angreifendes Reinigungsmittel für Metalle, Glas oder Porzellan besteht aus einer Mischung von Glycerinpech, Alkalien, Wasserglas und weichen Füllstoffen von Art des Talkums. **(D. R. P. 312 375.)**

Die Bauart eines Gefäßes zum Reinigen von Metallgegenständen in Benzin ist in **D. R. P. 297 127** beschrieben.

Zum Reinigen geschliffener oder polierter Metallteile vom anhaftenden Schleif- oder Polierschmutz eignet sich an Stelle von Benzol oder Benzin unter den chlorierten Kohlenwasserstoffen am besten das feuersichere Trichloräthylen, dessen Anwendung in einem besonders konstruierten, dicht schließenden Spülkasten **E. Krause** in **Metall 1919, 301** beschreibt.

Als besonders gutes Reinigungsmittel für elektrolytisch metallisierte oder mit Japanlack überzogene Metallgegenstände hat sich die Stahlwolle erwiesen. **(Chem. Z. Bl. 1919, II, 757.)**

Als Maschinenputzmittel eignet sich nach **H. Stockmeier** z. B. eine Mischung von mit Spiritus verriebenen 25 Tl. Stearinöl, 25 Tl. feinstem Polierrot, 45 Tl. Tierkohle und 5% Terpentinöl. Nach Verdunsten des Alkohols wird der eingetrocknete Überzug, um die Maschinenteile glänzend und blank zu machen, mit einem trockenen Gemenge von 45 Tl. Tierkohle und 25 Tl. Polierrot nachgerieben.

Ein feuerungefährliches Maschinenreinigungsmittel, das keine Rostbildung hervorruft und den Farbanstrich der Maschinen nicht angreift, besteht aus einer wässerigen 15proz. Pottaschelösung, der man 0,5% Essigäther zusetzt. **(D. R. P. 302 975.)**

Als Reinigungsmittel für Metalle wird in **A. P. 1 398 507** das Gemisch einer ätzenden Säure mit Fuselöl vorgeschlagen.

Als Reinigungsmittel für Uhren wird in **Polyt. Notizbl. 1868, Nr. 7** das Benzol empfohlen, das die Fetteile und Schmutz auflöst, dabei aber weder die Vergoldung noch den Schellack angreift, mit dem die Steinhebel eingekittet werden.

Zum Reinigen trockener Gasmesser von harzigen Verunreinigungen setzt man sie evtl. hintereinander in Serien geschaltet durch mit heißem Benzol- und Xyloldampf gesättigtes Leuchtgas in Gang. **(D. R. P. 312 156.)**

Eine Putzcreme für Fahrradteile besteht aus 100 Tl. Putzöl, 150 Tl. Olein, 100 Tl. Salmiakgeist (0,96 spez. Gewicht), 50 Tl. Sprit (80%) und 300—400 Tl. Neuburger Kreide. Zum Abschleifen und Glattschleifen von Fahrrademail verwendet man entweder Naturbimsstein oder künstlichen Bimsstein. Für alte Fahrradsättel verwendet man als Politur entweder einen entsprechend gefärbten Spiritus-Lederlack, Lederappretur oder Wachscreme, nachdem man vorher die Sättel mit Benzin oder verdünntem Salmiakgeist abgerieben und gereinigt hat. **(Pharm. Ztg.)**

Über Konservierung von Eisen- und Bronzealtertümern siehe **Rathgen, Polyt. Zentr.-Bl. 1892, 193.**

Nach **E. Krause, Ind.-Bl. 1884, 322,** beruht die Zerstörung eiserner Altertümer auf dem Einfluß von Chlorverbindungen, so daß die bisherige Methode des Bestreichens der Gegenstände mit Schellack oder Kautschuklösung od. dgl. den beabsichtigten Zweck nicht erfüllen konnte. Es empfiehlt sich eher, die eisernen Antiquitäten so lange mit destilliertem Wasser zu behandeln, bis kein Eisen mehr in Lösung geht, dann zu trocknen und evtl. mit einer Harzlösung zu überstreichen.

Zur Reinigung von Erzstandbildern empfiehlt sich eine bloße Waschung mit Seife oder nach **Eckart** eine Behandlung mit Cyankaliumlösung, da dieses die schwarzen Kupferverbindungen der Überzüge löst, ohne die Bronze selbst anzugreifen. Über die Reinigung des Ressel-Erzbildes siehe die Mitteilungen von **A. Bauer in Metallarb. 1884, 239.**

Patinabedeckte, nicht aber blanke oder mit Schwefelkupfer überzogene Bronzedenkmäler lassen sich mit verdünntem Alkali leicht reinigen. **(Weber, D. Ind.-Ztg. 1872, Nr. 4.)**

Die einfachste Methode, alte Bronzen zu reinigen, insbesondere solche, die längere Zeit in der Erde gelegen sind, ist das Auslaugen mit alkalischem Wasser, Trocknen und Bestreichen mit Öl. Gründlicher wird die Reinigung nach folgendem Verfahren bewirkt, zu dem es jedoch einiger Übung bedarf, da die Bronzen sonst beschädigt werden könnten: Man legt die Gegenstände in eine Lösung von Kaliumchromat in etwa 80proz. Schwefelsäure (freie Chromsäure), entfernt in dem Momente, da die Metalloberfläche klar zutage tritt, durch Spülen mit viel Wasser die Chromschwefelsäure, legt die Gegenstände in eine verdünnte Ammoniaklösung, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknet und wachst. Am sichersten geht jedoch die Reinigung alter Bronzegegenstände mittels des galvanischen Stromes vor sich. Nach **Krafting** wird der zwecks Kontaktes an einer Stelle angefeilte Gegenstand mit Zinkdraht umwickelt oder in Zinkstaub eingebettet und mit verdünnter Natronlauge behandelt. Nach der Methode von **Setlik** wird die an einer Stelle angefeilte Bronze an der Kathode aufgehängt, als Anode wird Platin, Kupfer oder Eisen verwendet, als Elektrolyt dienen Cyankalium, Natronlauge, Kochsalz oder Salmiaklösung. Ist viel Staub und Asche in der Metallkruste, so hängt man den Gegenstand (Chlornatrium als Elektrolyt) erst einige Zeit an die Anode und dann erst an die Kathode. Nach der Operation wird der Gegenstand sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und mit 170° heißem Paraffin oder mit Zaponlack (Auflösung von Celluloid in Amylacetat) oder mit Cellitlösung überzogen. **(Metallarbeiter 1917, Nr. 11/12.)**

Zum Reinigen alter Münzen verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1905, 507** eine mit Zinkblechschnitzeln versetzte Lösung von Chlorzink, in die man die Münzen bis zur Lösung aller

Verunreinigungen einlegt, worauf man mit Wasser gut abspült. Siehe auch Rostentfernung auf Antiquitäten. [129.]

Um metallene antike Gegenstände zu reinigen und zu konservieren behandelt man sie nach **Chem.-Ztg. 1905, 1198,** mit Wasserstoff im Entstehungszustande, erzeugt aus Zink und Salz- oder Schwefelsäure. Siehe auch: Patina. [245.]

81. Edelmetall- (Excelsiorplatte), Kupfer-, Nickel-(Legierungen-), Zink-, Aluminiumreinigung.

Eine einfach herzustellende, sehr wirksame Silberseife besteht aus 76 Tl. Schlämmkreide und 24 Tl. Seife. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 696.)**

Nach **Davenport** ist ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel für Silberzeug das unterschwefligsaure Natron, das man in Form seiner gesättigten wässerigen Lösung auf das oxydierte Silber aufstreicht. Schon in wenigen Sekunden ist die Oberfläche oxydfrei und glänzend. **(Pharm. Zentr.-Bl. 1881, 311.)**

Nach **Pharm. Ztg. 1911, 606** besteht das „Crow Powder", ein Silberputzmittel, aus 10g Zinnoxyd, 10g medizinischer Seife und 80g Calciumcarbonat.

Zur Herstellung einer Schmierseife für Silberputzmaschinen verseift man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1215** je 5 kg Talg und weißes Cottonöl mit 1½ kg 38gräd. Natronlauge und 3 kg 50gräd. Kalilauge bei 80°, bedeckt den Kessel, bis durch Selbsterhitzung ein klarer dicker Seifenleim entstanden ist, verlängert die Lösung mit ½ kg Pottasche, gelöst in 10l heißem Wasser und rührt schließlich in einer Mischmaschine 5kg Schlämmkreide, 2kg Talkum und 1kg Bolus mit 10kg 5gräd. Pottaschelösung ein.

Zur Reinigung von Silberzeug reibt man die Gegenstände mit einem mit Fixiersalzlösung befeuchteten Lappen ein, spült und trocknet die Gegenstände mit feiner Leinwand ab. **(Schweiz. Apoth.-Ztg. 57, 346.)**

Das beste, allerdings durch die Giftigkeit des Mittels auch gefährlichste Silberreinigungsmittel ist nach **Polyt. Notizbl. 1865, 16** eine 5proz. Cyankaliumlösung, in die man die Silbergegenstände einige Zeit einlegt, worauf man sie nach dem Herausnehmen zuerst in destilliertem Wasser, dann in Alkohol abspült und trocknet. Ungefährlich, aber auch nicht so wirksam, ist eine Lösung von je 50 g Weinstein und Kochsalz in 1 l Wasser.

Nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 29** reinigt man Goldwaren besser als mit der giftigen wässerigen Lösung von 3 Tl. Cyankalium, 1 Tl. Ätzalkali und je 2 Tl. Salmiakgeist und unterschwefligsaurem Natron, mit einem Gemenge von je 15 g Polierrot, Essigsäure und Schwefelsäure, 7½ g Oxalsäure und 1½ l destilliertem Wasser. Zum Reinigen von Silbermünzen benützt man ein Bad von 1 Tl. Schwefelsäure in 9 Tl. Regenwasser, in das man die Münzen 5—10 Minuten einlegt, abspült, seift, wäscht, trocknet und mit Leder abreibt. Zur Reinigung silberplattierter Gegenstände verwendet man besser einen Brei aus je 2 Tl. Schlämmkreide und Weinstein und 1 Tl. Alaun mit Wasser.

Als Silber- und Kupferputzmittel eignet sich nach einer Mitteilung von **Elsner** Kartoffelmehl bzw. sauer gewordenes Kartoffelkochwasser.

Ein Putzpulver für Goldarbeiter bestand nach **D. ill. Gewerbeztg. 1873, Nr. 26** aus 4,3 Tl. Bleiweiß, 17,4 Tl. Kreide, 1,7 Tl. kohlensaurer Magnesia, 2,6 Tl. Kieselsäure und 1,7 Tl. Eisenoxyd.

Als Reinigungsflüssigkeit für vergoldete Metalle eignet sich auch wässerige Borax- oder Pottaschelösung. **(D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 23.)**

Zum Reinigen vergoldeter Bronzeartikel verwendet man eine Lösung von 1 Tl. schwefelsaurer Tonerde und 10 Tl. Salpetersäure in 40 Tl. Wasser, in die man die sorgfältig entfetteten Gegenstände einlegt. **(D. Mal.-Ztg. [Mappe] 31, 29.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 723** erhält man eine Polierseife für Uhrketten aus 100 Tl. weißer oder gelber Kernseife, die man in feingemahlenem Zustande mit 4 Tl. pulverisierter Zinnasche, 8 Tl. kohlensaurem Ammon und 16 Tl. feinst gemahlener Kreide vermischt.

Die Excelsiorplatte besteht nach **A. Kneip, Pharm. Zentr.-Bl. 1911, 1419** aus reinem Aluminium. Sie dient dazu, um Silber- oder Goldgegenstände ohne Anwendung mechanischer Bearbeitung mit Putzpulvern und Putzpomaden zu reinigen. Man legt sie in Berührung mit den zu reinigenden Gegenständen in heiße Sodalösung, d. h. man bildet ein galvanisches Element, in dem der zu reinigende Gegenstand den negativen Pol darstellt. Der entstehende Wasserstoff wirkt teils mechanisch schmutzabstoßend, teils reduziert er die Verunreinigungen, die in erster Linie aus Oxyden und Sulfiden bestehen. Eine Schädigung des Gegenstandes soll nicht stattfinden.

Die Herstellung und Anwendung dieser Excelsiorplatte, die nicht aus Reinaluminium, sondern aus einer Legierung aus 98% reinem Aluminium und etwa 2% Zink und Silber bestehen soll, ist in **D. R. P. 271 548** beschrieben. Die nach vorliegendem Verfahren hergestellten Platten unterscheiden sich von den Reinaluminiumplatten dadurch, daß sie auch nach langem Gebrauch ihre weiße Oberfläche und ihre volle Wirksamkeit behalten.

Die Excelsiorplatte ist nichts anderes als eine Abänderung des Böttgerschen Zinkblechsiebes. **Böttger** tauchte die in einem derartigen Sieb liegenden zu reinigenden Silbergegenstände in

eine kochende konzentrierte Lösung von Borax oder in Kalilauge von mäßiger Stärke. Noch einfacher läßt sich die Reinigung ausführen, wenn die in einer der erwähnten kochenden Laugen liegenden Silbergegenstände mit einem Zinkstäbchen an verschiedenen Stellen berührt werden. Angelaufene polierte Gegenstände von Silber lassen sich auch sehr leicht durch Abwaschen mit Salmiakgeist wieder reinigen. **(Dingl. Journ. 143, 464.)**

Ein ähnliches Verfahren der Reinigung von Silberwaren, wie jenes mit Hilfe der Excelsiorplatte, wird in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 298** angeführt. Doch verwendet man hier einen gerippten Zinkblechstreifen, den man in einem passenden emaillierten Gefäß mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron begießt, nachdem man die Spitzen der Zinkblechrippen, aber auch nur diese, mit Zinn oder Zinnlot überzogen hat. Nach Auflegen der zu reinigenden Silbergegenstände bildet sich auch hier ein galvanisches Element, mit dessen Hilfe die Silberwaren von ihrer matten Oberfläche befreit werden. Die Verzinnung ist notwendig, um einen dauernden Metallkontakt mit den Silbergegenständen herzustellen, da sich das Zink selbst bald mit einem Niederschlag überzieht, der den Kontakt verhindert.

Silber und andere Metalle werden in der Weise gereinigt, daß man sie in eine wässerige Lösung taucht, die positiv elektrisches Metall oder eine solche Legierung in körniger Form oder als Pulver enthält. **(D. R. P. 267 017.)**

Zur Reinigung von Metalloberflächen arbeitet man elektrolytisch in Alkalisulfat- oder Alkalihydratlösungen als Elektrolyt. **(A. P. 1 369 271.)**

In **Dingl. Journ. 129, 239** beschreibt **E. Erlenmeyer** die Reinigung von Kupfer-, Messing-, Zinn-, Eisen- und Silbergefäßen mit den verschiedensten alkalisch und sauer wirkenden Salzen oder mit Säuren.

Nach **Tischl.-Ztg. 1910, 99,** werden die Flecken von Messingplatten nur dadurch spurlos entfernt, daß man die ganze Platte behandelt, lokales Abreiben oder Abätzen erzeugt nur neue Flecke. Man bestreicht daher mit einer Flüssigkeit, die aus 100 Tl. 36 gräd. Salpetersäure, 50 Tl. 66 gräd. Schwefelsäure, etwas Kochsalz und Kienruß besteht. Dann wird mit Wasser gut abgespült und mit einem farblosen Spiritus- oder Zaponlack bestrichen. Die Behandlung mit dem Säuregemisch darf nur während sehr kurzer Zeit erfolgen, da sonst die Platte rot wird, weil sich das Zink unter dem Einflusse der Salpetersäure aus dem Messing herauslöst.

Zur Reinigung von Messingbeschlägen kocht man sie nach **Tischl.-Ztg. 1911, 96** in einer wäßrigen Ätznatronlösung, spült nach einigen Minuten mit reinem Wasser ab, geht in eine Lösung von Weinstein in Wasser, spült nach 15 Minuten abermals und reibt mit Sägespänen trocken. Schließlich wird ein Celluloidlack aufgetragen.

Zur Reinigung von metallenen Patronenhülsen steckt man sie nach **Techn. Rundsch. 1910, 289** zuerst einzeln auf geeignete rotierende Bürsten, um sie im Innern zu säubern, spült sie dann in heißem Wasser und behandelt sie kurze Zeit in einer Beize, die aus 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Tl. konzentrierter Salpetersäure besteht und mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt wird. Man spült dann sofort in viel Wasser ab, trocknet, und kann die Hülsen nach Zurückpressung auf das frühere Normalkaliber wieder frisch beschicken.

Für gelbe Metalle eignet sich nach **G. Schneemann, Seifens.-Ztg. 1913, 77** als Putzpaste eine mit 50 Tl. Englischrot verrührte Lösung von 10 Tl. Talgkernseife in 40 Tl. kochendem Wasser.

Zur Reinigung patinierter oder vernierter Metallgegenstände von Fliegenschmutz überreibt man die Oberfläche des Metalles mit einer halb durchschnittenen Zwiebel oder wäscht sie mit verdünntem Zwiebelsaft ab und spült mit Wasser nach. Diese Behandlung, welche die Lack- oder Patinaschicht in keiner Weise angreift, soll auch dann zum Ziele führen, wenn ein bloßes Abwaschen mit einer Mischung gleicher Teile Wasser und Spiritus nicht genügt. Die Anwendung von Salmiakgeist ist nur bei echter Vergoldung unbedenklich. **(Techn. Rundsch. 1907, 595.)**

Zur Reinigung von Bronzegittern hat sich nach **Tischl.-Ztg. 1910, 332** eine Behandlung mit Ammoniumcarbonat- oder mit Cyankalilösung praktisch gut bewährt.

Zum Reinigen verrußter und verstaubter Bronzeleuchter verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1906, 586,** eine einfache Brenne aus je 100 Tl. Schwefel- und Salpetersäure mit einer Lösung von 1 Tl. Calciumchlorid in 12 l Wasser, in die man die Bronzegegenstände nur so lange eintaucht, als nötig ist, um die rein metallische Oberfläche zu erzeugen. Nachträglich wird unter Mitbenützung von Pinseln oder Bürsten sauber abgewaschen.

Zur Reinigung kleiner Neusilberartikel taucht man sie nach vorhergehender Entfettung mittels Pottasche, Soda oder Benzins in ein Gemisch aus Salpetersäure, Schwefelsäure, Kochsalz und Wasser, spült und trocknet die Ware in Sägemehl aus Ahornholz. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 105, 54.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1011** wird eine Polierseife für Nickelwaren hergestellt durch Lösen von 10 Tl. weißer Kernseife in warmem Wasser und Einrühren von 2 Tl. feinst geschlämmtem Schmirgel und 1 Tl. kohlensaurer Magnesia. Man preßt die Masse in Formen und schneidet sie nach dem Erkalten in Stücke. Man kann der Seife auch Soda zusetzen, statt des Schmirgels kann man auch andere Poliermittel verwenden.

Zur Reinigung frisch verzinnter Bleche und zur Entfernung des sie bedeckenden Fettes oder Öles führt man sie mit soviel Kleie bestreut zwischen Putzrollen durch, daß die anhaftende Kleie trotz des Abstandes der Putzröhren von den Blechen deren Fortbewegung bewirkt. **(D. R. P. 154 611.)**

Um verzinkte Eisenteile blank zu machen, legt man die Gegenstände nach **Techn. Rundsch. 1913, 149** in eine 80° warme Lösung von 250 g Weinstein (1 l Wasser) und soviel kohlensaurem Ammon, bis das Aufbrausen aufhört. Nach einiger Zeit nimmt man den Gegenstand heraus, reibt ihn mit einem wässerigen Schlämmkreidebrei ab, spült mit Wasser nach und überzieht ihn, da das Zink an der Luft doch immer wieder anläuft, mit einem farblosen Spiritus- oder Zaponlack.

Zur Reinigung von Zinkgefäßen legt man nach **Techn. Rundsch. 1907, 221** auf die zu reinigende Oberfläche einen Brei aus 40 Tl. Getreidemehl oder Holzstoff, 44 Tl. Salzsäure, 15 Tl. Chlorkalk und 1 Tl. Terpentinöl auf und entfernt die Masse nach etwa einstündiger Einwirkung. Das Zink ist dann völlig blank gebeizt und braucht nur noch mit viel Wasser völlig neutral gewaschen zu werden.

Nach **Techn. Rundsch. 1907, 593,** reinigt man Aluminiumgeschirre zweckmäßig durch Eintauchen in kochende, etwa 10 proz. Natronlauge, in der man bis zur Sättigung Kochsalz löst, nimmt die Geschirre nach etwa 15—20 Sekunden heraus, spült reichlich mit Wasser ab und wiederholt das Verfahren, worauf schließlich abermals abgewaschen und gut getrocknet wird. Wenn die Aluminiumlegierung, aus der die Gefäße hergestellt waren, Kupfer enthält, bildet sich zwar bei diesem Verfahren eine schwarzbraune Färbung, die jedoch sofort verschwindet, wenn man die Gegenstände nachträglich einige Sekunden in konzentrierte Salpetersäure taucht, dann gut abspült und mit Sägespänen trocknet.

82. Putzwolle, Selbstentzündung, Imprägnierung, Ersatz; Putztücher, -handschuhe, Polierleder.

Häpke, L., Die Selbstentzündung von Schiffsladungen in Baumwolle, anderen Faserstoffen usw. sowie deren Verhütung. Bremen 1894. — Medem, Die Selbstentzündung von Heu, Steinkohlen und geölten Stoffen. Greifswald 1898. — Polleyn, Fr., Putzbaumwolle und Putzmaterialien. Wien und Leipzig 1909.

Über Untersuchung und Bewertung von Putzwolle und das für diesen Zweck am besten geeignete buntfarbige oder weiße Material berichtet **H. Winkelmann** in **Braunkohle 14, 435.**

Putzwolle neigt wie alle saugfähigen, ölgetränkten Stoffe zur Selbstentzündung und wird so Ursache gefährlicher Brände. Je größer die Sauerstoffaufnahmefähigkeit der Öle, die Wärmeleitungsfähigkeit und Schichthöhe des Fasermateriales und die Wärme- und Lichtzufuhr von außen ist, um so mehr Wärme wird frei, die sich bei genügendem Luftzutritt bis zur Selbstentzündung steigern kann. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 435.)**

Hervorhebenswert ist, daß nach Untersuchungen von **E. Jensch** die Selbstentzündlichkeit der ölgetränkten Putzwolle mit der Jodzahl der Öle steigt, so daß also z. B. ein Gemisch von Sesamöl mit Baumwollsamenöl gefährlicher ist als ein Gemenge von Sesamöl mit Olivenöl.

Über ein zur Selbstentzündung von Wolle führendes Fischöl, bestehend aus einem Gemenge freier Fettsäuren mit etwa 12% neutralem Öl, siehe die Notiz in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 146.**

Ein Öl, das die Gefahren der Selbstentzündung der geölten Wolle ausschließt, setzt sich zusammen aus 80% gutem Olivenöl, Speck, Klauenfett oder Erdnußöl und 20% Erdöl mit einem Entflammungspunkt von 220°. Nähere Angaben über die zur Selbstentzündung öliger Textilmaterialien führenden Bedingungen finden sich in **Leipz. Färberztg. 53, 94.**

Weiter wurde die größte Wärmeentwicklung bei Anwendung von Seidenfaser beobachtet, dann folgte Tierwolle, Baumwolle, Jute und schließlich Hanf. Wie erwähnt sind hinsichtlich der Entzündbarkeit nur die Art des Materials und des Öles, ferner die Temperatur der Umgebung und die Belichtung von Einfluß, es vollziehen sich demnach nur chemische Prozesse, die Tätigkeit der Mikroorganismen kommt nicht in Betracht. **(R. Kißling, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 44.)**

J. Jesse, D. Ind.-Ztg. 1877, 247 empfiehlt nach einer allgemeinen Besprechung über die Ursachen der Selbstentzündung von Putzfäden und Putzwolle, das fette Material mit einer dünnen Kalkmilch (1 : 100) zu besprengen, wodurch eine schützende Umhüllung von Kalkseife gebildet wird.

Um Putzwolle, die mit Schmieröl getränkt ist und zum Schmieren von Eisenbahnachsen dient, unverbrennlich zu machen, imprägniert man sie nach **D. R. P. 64 357** mit der Auflösung eines Breies von je 6 Tl. wolframsaurem Natron und schwefelsaurem Ammoniak, 4 Tl. phosphorsaurem Ammoniak, 5 Tl. Soda, 3 Tl. Salmiak und Leinsamenöl in 100 Tl. eines schweren Öles.

Zur Verhütung der Selbstentzündung mit Öl getränkter Putztücher wird in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1878, 1177** empfohlen, die Tücher mit einer konzentrierten Chlormagnesiumlösung zu besprengen.

Das Prinzip der Imprägnierung von Putzlappen beruht auf der Fällung unlöslicher Salze innerhalb des Materials durch Doppelumsetzung löslicher Salze. Man erhält also, z. B. durch eine erste Imprägnierung des Tuches mit Wasserglas und folgende Tränkung des nur ausgerungenen Gewebes in einer Chlorcalcium- oder Chlorbariumlösung einen Niederschlag von kieselsaurem Calcium oder Barium. Man kann aber auch in der Weise verfahren, daß man eine verdünnte Wasserglaslösung im Überschuß mit einer flüchtigen Säure versetzt und den zu imprägnierenden Stoff mit dieser Lösung durchtränkt. Durch den folgenden Trockenprozeß verflüchtigt sich die Säure

und die freie Kieselsäure bleibt in fein verteiltem Zustande auf und innerhalb der Faser zurück. **(Dingl. Journ. 212, 528.)**

Eine andere Präparationsweise von Metallputztüchern ist u. a. auch in **Techn. Rundsch. 1910, 321** kurz beschrieben: Man imprägniert in warmem Wasser gewaschene, feuchte Tücher aus weichem Flanell während einer Stunde in einer 15gräd. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, spült sie dann mit reinem Wasser ab und kocht abermals eine Stunde in einer Seifenlösung, die man durch Verseifen von 30 Tl. Olein mit 10 Tl. Salmiakgeist und 60 Tl. Wasser erhält. Dem Seifenbade setzt man zweckmäßig etwas Kieselgur zu, die sich in ihm leicht emulgieren läßt, schleudert dann die Tücher aus und trocknet sie.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 260** wird ein Imprägnierungsmittel für Metallputztücher erhalten durch Verrühren einer Schmelze von 35 Tl. Wachs, 175 Tl. Oleinsäure und 37 Tl. Stearinsäure, mit 60 Tl. Kieselkreide. Man läßt dann auf 70° abkühlen und versetzt mit 2,5 Tl. Mirbanöl.

Zum Polieren und Reinigen von Gold- und Silberwaren verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1907, 374** am besten Putzwolle, die man mit geringen Mengen einer Lösung von 1 Tl. Rüböl in 100 Tl. Benzin unter Pressung tränkt, worauf man das Putzmaterial an luftigem Orte trocknet und nunmehr mit Kienruß oder besser noch mit feinster Kieselgur bestreut. Diese Stoffe verlieren durch die vorhergehende Tränkung der Putzwolle ihre Eigenschaft zu stäuben.

Zur Herstellung von Putzwolle behandelt man Abfälle der Papierindustrie mit Alkalien, anorganischen oder organischen Säuren, Schwefligsäure oder Chlorverbindungen und unterwirft das auf diese Weise saugfähig gemachte Papiergarnmaterial einem Bleichprozeß. Nach einer Abänderung des Verfahrens schaltet man zwischen den chemischen und den schließlichen Trockenprozeß eine längere Lagerung der Masse ein; durch das Weglassen des Auswaschprozesses wird dann eine bleibend saugfähige Ware erhalten, während beim sofortigen Entfernen des Alkalis Herabsetzung der Saugfähigkeit eintritt. **(D. R. P. 303 302** und **307 611.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens kann man das Alkali der Lauge zum Teil durch Salz ersetzen, behandelt also z. B. die Papierabfälle 3—4 Stunden mit einer Lauge aus 40% Ätznatron und 60% Salz. **(D. R. P. 306 461.)**

Zum Reinigen der Maschinen von Schmieröl bedient man sich statt der teuren Putztücher besonders hergestellter Beutel, deren Inhalt, bestehend aus Papierschnitzeln, Holzmehl, Holzwolle und Gewebeabfällen, besser als Putzwolle den wertvollen Ölstoff aufsaugt und festhält. **(D. R. P. 306 608.)**

Als Putzwolle eignet sich auch das für Öl sehr aufnahmefähige, roßhaar- bis wergähnliche Produkt, das man durch alkalische oder schwefelalkalische Kochung von Nadelholznadeln erhält. **Bd. II. [92], [246]. (D. R. P. 316 107.)**

Zur Herstellung eines polierlederartigen Materiales spannt man grobes Baumwollzeug auf einen Holzrahmen und bestreicht es gleichmäßig mit einer Leimlösung, die man vorher mit einem geringen Zusatz von Weizenmehl langsam aufgekochte hat. Ist die Schicht trocken, tränkt man sie vermittels eines Schwammes mit konzentrierter Alaunlösung, wodurch der Leim eine lederartige Beschaffenheit erlangt. In diesem Zustande dient er als Grundlage einer zweiten Leimschicht, mit der etwas gepulvertes Gummi arabicum und Tragant gekocht wurde. Auf diese siebt man, solange sie noch feucht ist, feines Glas, Sand oder Schmirgel und läßt sie trocknen. Nachdem man das überschüssige, nicht fest klebende Poliermittel leicht abgebürstet, wiederholt man die vorhergehende Leimung und Puderung nochmals, läßt trocknen und verwendet den so gewonnenen Stoff in beliebig zugeschnittenen Stücken. **(Industrieblätter 1871, Nr. 46.)**

Zur Präparierung des von Goldarbeitern benützten Polierleders läßt man Sämischleder nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 29**, 2—3 Stunden in starker sodahaltiger Seifenlösung weichen, reibt gut aus und trocknet im Schatten.

Zum Reinigen schmutziger Polierleder legt man sie, nach **Edelmet.-Ind. 1912, 113**, mit Seife eingerieben, etwa 2 Stunden in eine warme schwache Sodalösung, wäscht die Leder dann aus und trocknet sie.

Über Metallputzhandschuhe, die aus einem Baumwollgewebe bestehen, das man mit einem Metalloxyd imprägniert hat, siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 1365.**

Metallacke, -anstriche und -überzüge.

83. Literatur und Allgemeines. Farblose Zapon- und Kunstharz-Schutz- und Grundierungslacke.

Der vorliegende Abschnitt enthält nur allgemeine Angaben, Vorschriften zur Erzeugung hitze-, säure- und laugebeständiger Lack-, Anstrich- und Gefäßauskleidungsschichten und Oberflächenbehandlungsverfahren von nicht näher benannten Metallen mit Überzugsmassen. Spezialvorschriften finden sich bei den einzelnen Metallen. Vgl. auch Bd. III: Firnisse und Lacke.

Zimmer, Fr., Handbuch der Lackier- und Dekoriertechnik für Metallindustrie, Kunstgewerbe und Handwerk. Stuttgart 1921.

Vorschriften zum Lackieren von Heeresbedarfsartikeln (Helmen usw.) finden sich in **Farbenztg. 1914/15, 385 u. 546.**

Über die Fabrikation von Decklacken für die Galvanotechnik u. dgl. siehe **Seifens.-Ztg. 1916, 845.**

Die Bedingungen, die ein Lack erfüllen muß, damit man ihn nach dem Spritzverfahren anwenden kann, sind in Techn. Rundsch. 1910, 258 kurz angegeben.

Die hauptsächlichsten Arten der mechanischen Metallfärbung sind das Anstreichen und Lackieren. Die Anstriche können von zweierlei Art sein. Entweder die Farbstoffkörper liegen in dem mechanischen Bindemittel (Öl oder ein ähnliches) dicht nebeneinander und bilden so eine gefärbte undurchsichtige Schicht, wie es der Fall ist bei den „Deckfarben", oder die Farbstoffteilchen sind in einem flüssigen oder festen Mittel aufgelöst, diese gefärbte Schicht ist dann durchsichtig und läßt die darunterliegende Fläche durchschimmern, es sind dies die „Lack-" oder „Lasurfarben". Zu den Deckfarbenkörpern gehören die verschiedenen Bronzepulver, wie Silber-, Messing-, Kupferbronze, Antimongrau usw., Blei- und Zinkweiß; Cadmium- und Chromgelb, Terra di Sienna, Ocker, Umbra, Kasselerbraun, grünes Ultramarin, Smaragdgrün, Kobaltblau, Indisch Rot, Zinnober, Blei- und Eisenmennige (Eisenoxyd) und sämtliche schwarze Farben, wie Graphit usw. — Lasurfarben sind zum Teil natürliche wie Drachenblut, Curcuma, Indigo, Gummigutt, Safran usw. oder künstliche wie Ultramarin, Berlinerblau, brauner Krapplack, Indisch Gelb, Saftgrün, Krapplack, Carmin oder Teerfarbstoffe, die in allen gewünschten Abstufungen von den Farbenfabriken geliefert werden. Als Grundlage dient ein heller Sprit- oder Zaponlack, in dem man die fein zerriebenen Farbstoffe unter öfterem Umschütteln löst. Die Lösungen werden durch Absitzenlassen geklärt. Man färbt, indem man die klare Lösung aufgießt, ablaufen läßt und dann bei gelinder Wärme trocknet.

Auch Harzlösungen, Firnis oder (außer Sprit) andere verdunstende organische Lösungsmittel können als Grundlage für den Farblack dienen, oder man trägt die ungefärbten Harzlösungen oder Firnisse, auch Zaponlack, unmittelbar auf das Metall auf, wenn es sich um die bloße Erzeugung einer Schutzschicht handelt.

Die Spritlacke, die man nur auf den warmen Metallgegenstand auftragen kann, werden überhaupt immer mehr durch die kalt auftragbaren, zäh und dauerhaft auftrocknenden Zaponlacke verdrängt. Man erhält einen solchen Lack nach Angaben von **R. Hale** durch Lösen von 113—142 g Schießbaumwolle in 3,785 l einer Lösung, die 4 Tl. Amylacetat, 2 Tl. Methylalkohol und (zur Beförderung des Trocknens) 4 Tl. Petrolnaphtha enthält (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1101),** oder nach **Kunststoffe 1912, 331** wie folgt: Man bringt die über Schwefelsäure während 36—48 Stunden völlig getrocknete Kollodiumwolle in eine Flasche, in der man sie mit der 3—4-fachen Gewichtsmenge Äther und mit der 3—6fachen Gewichtsmenge sehr starken Alkohols übergießt. Nach einigen Tagen ist der größte Teil der Schießbaumwolle gelöst, man gießt die klare Lösung ab und versetzt sie mit etwa 25—50% des Schießbaumwollgewichtes Campher, schüttelt gut durch und verwendet den Lack als Streich- oder besser noch als Tauchlack. Die Gegenstände werden bei etwa 35° getrocknet, bis sie völlig geruchlos sind. Zur Herstellung gefärbter Celluloidlacke versetzt man die Kollodiumlösung mit der Lösung eines Teerfarbstoffes in Alkohol.

Über die Verwendung dieser verschiedenen Spiritus-, Öl-, Zaponlacke u. dgl. zur Dekorierung metallener Gegenstände nach dem Tauch- oder Spritzverfahren (vgl. **D. R. P. 84 450:** Tauchgoldvernierverfahren), besonders zur Herstellung antik aussehender Lackschichten siehe **F. Zimmer, Kunststoffe 1912, 6.**

Auch eine Lösung von Nitrostärke (Xyloidin) in Essigsäure liefert farblose beständige Lacküberzüge **(Polyt. Zentr.-Bl. 1849, 97),** ebenso wie Phenolharzlösungen sich als Metallacke eignen. Ein derartiger Lack besteht z. B. aus wässerigen Lösungen von Phenolen, Formaldehyd und Alkali. Nach dem Aufstrich läßt man trocknen und erhitzt die Gegenstände auf mindestens 80°, wobei der Überzug völlig unlöslich wird und das Metall glatt und rissefrei überdeckt. Eisen wird so rostsicher und auch alkaliempfindliche Metalle wie Zinkguß zeigen keine Korrosionserscheinungen. **(D. R. P. 304 985.)**

Vor dem Anstreichen müssen die Metalloberflächen gereinigt und aufgerauht werden, damit die Farbe festhaftet.

Um Metalloberflächen für die Aufnahme von Lacken oder dgl. Überzügen aufnahmefähiger zu machen, behandelt man diese Oberflächen punktweise mit das Metall angreifenden Agenzien, so daß sich nach oben offene, trichterförmig in das Innere gehende Poren bilden, die den Lack aufnehmen. Besonders eignet sich das Verfahren zur Behandlung von Magnesium oder Magnesiumlegierungen. **(D. R. P. 317 656.)** Nach dem Zusatzpatent werden die zu vertiefenden Stellen durch Aufbringen von Reserven gegen die Wirkung der Säure geschützt und man ätzt dann die nichtgeschützten Stellen durch Behandlung mit Säure. **(D. R. P. 322 380.)**

Dann wird meist erst „grundiert", d. h. mehrmals mit einer Farbe überstreichen, die gut vor Feuchtigkeit schützt und billig ist, wie Eisenoxyd, Mennige, Zink- und Bleiweiß usw.

Zur Herstellung einer Grundierung für zu polierende Bronzeüberzüge auf Eisen- oder Blechgegenständen grundiert man zuerst mit Minium, überstreicht sodann mit einem Gemenge von Vergolderleim, Dextrin, chromsaurem Kali und Chinaclay, die in Wasser verteilt sind, und bronziert dann mit Poliment in der für Holz üblichen Weise. **(D. R. P. 285 069.)**

Am einfachsten überstreicht man die vorher alkalisch gereinigten und getrockneten Gegenstände mit einer Lösung von dickem Leinölfirnis in Terpentinöl. Eisen und Stahlwaren, auf diese Weise behandelt, behalten ihren Metallglanz und rosten niemals. Kupfer läßt sich auf dieselbe

Weise vor Patinaansatz schützen. Auch dem Wasser widersteht ein solcher Firnis vollkommen. So eignet sich z. B. als Innenanstrich für Wasserleitungsröhren nach **D. R. P. 175 631** ein leichtflüssiger Leinöllack. Man leitet dann heiße Luft durch die Röhren, wodurch der Lack schnell erhärtet und einen festhaftenden gleichmäßigen Überzug bildet.

Auch eine kalt aufzustreichende Mischung von Paraffin mit eingedampftem, alaunhaltigem Stärkekleister wurde als Grundierungsanstrich empfohlen. **(E. P. 5147/1917.)**

Ein guthaftender Anstrich für Eisen oder Holz, der sich nach dem Auftrocknen in übergestrichener Ölfarbe nicht löst und daher als Grundierungsmasse dienen kann, besteht nach **F. P. 509 556** aus 30 Tl. Stearinpech, 10 Tl. Kopal, Dammar oder Asphalt und 60 Tl. schwerem Erdöl.

Über die Grundierung metallischer Oberflächen zur nachfolgenden Lackierung und Aufbringung verschiedener Lackanstriche siehe Farbe und Lack 1912, 281.

Die mechanische Metallfärbung durch Anstreichen führt zu wenig haltbaren Schutzschichten und wahrt nicht den Metallcharakter des Materials. Leicht lassen sich beim Anstreichen verschiedene Farbnüancen herstellen durch Mischen der Farben, auch kann man durch Lacke die chemischen Metallfärbungen nüancieren.

Ein Verfahren zur Befestigung einer plastischen Abdeckung an einer Metallplatte unter Verwendung von eingelegtem Verstärkungsmetall ist in **D. R. P. 323 525** beschrieben.

Über Metallack und Metallschutz siehe auch **M. Bottler, Metall 1914, 370 u. 1916, 155.**

84. Hitzebeständige Metallacke und -überzüge. Heizkörper, Badewannen, eingebrannte Lacke.

Über hitzebeständige Eisenanstriche, besonders die Durabo-Ölfarben, siehe **K. Micksch, Brennereiztg. 36, 8256, 8259.**

Nach D. R. P. 17 459 erhält man Ölfarbenanstriche, die gegen hohe Temperaturen widerstandsfähig sind, durch Grundierung der zu behandelnden Fläche mit einer Suspension von Gips in einer Schellack-Campher-Ölfirnis-Spirituslösung, worauf man den mit derselben Harzlösung angeriebenen Farbstoff aufträgt.

Zur Herstellung von isolierenden Überzügen auf Metallen und anderen hitzebeständigen Materialien erhitzt man 50 Tl. Dorschlebertran, 45 Tl. Pinolin und 5 Tl. Manganresinat in einem flachen Kochkessel an freier Luft allmählich auf 275°, läßt erkalten und erhitzt evtl. abermals, bis ein strengflüssiges, honigartiges Kochprodukt erhalten wird, das direkt zur Anwendung gelangt. Man bestreicht z. B. das Kupferblech mit dem 150° heißen Produkt und erhitzt den Gegenstand sofort im 450° heißen Luftbad, bis die geronnene Ölschicht nach geringer Abkühlung nicht mehr klebrig ist. Der Überzug ist elastisch, verträgt Temperaturen bis 600° ohne undurchsichtig zu werden, ist unlöslich in starken Säuren und Ätzalkalien sowie in sämtlichen Kohlenwasserstoffen (auch Pyridin), ist nicht ritz- und schmelzbar und zeigt hohe Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse sowie bedeutende Isolierfähigkeit gegenüber dem elektrischen Strom. **(D. R. P. 208 753.)**

Auch Graphit-Ölanstriche zeigen genügende Hitzebeständigkeit, besonders wenn man von möglichst reinem tonfreiem Graphit ausgeht. Für höhere Hitzegrade werden die entfetteten eisernen Konstruktionsteile jedoch zweckmäßiger mit Wasserglasfarben behandelt. Kesselwandungen, die keinen großen Hitzegraden ausgesetzt sind, können mit Teer bestrichen werden, wobei jedoch Bedingung ist, daß man die in ihm enthaltenen das Rosten des Eisens begünstigenden Phenole durch Zusatz von 2—3% gelöschtem Kalk bindet. **(K. Micksch, Papierfabr. 17, 73.)**

Zum Überziehen von Metallgegenständen, die härter als Aluminium sind und höher schmelzen als dieses Metall, bringt man zunächst einen Aluminiumanreibeüberzug auf, versieht nach dem Trocknen mit einem Aluminium-Lackbronzeanstrich, brennt den Lack bei 400° aus und erhitzt weiter zur Umwandlung des Aluminiums in dichtes, den elektrischen Strom nicht leitendes und den Untergrund gegen Oxydation schützendes Aluminiumoxyd auf 800°. **(D. R. P. 313 185.)**

Zur Herstellung der sog. Radiatorenlacke, die zum Bestreichen von Dampf- oder Heißwasserröhren dienen, muß man nach Farbe und Lack 1912, 32 ausschließlich Harze von hohem Schmelzpunkt verwenden, wie z. B. den Bernstein, der erst bei 287° schmilzt oder den Sansibarkopal vom Schmelzpunkt 140—158°. Besonders der Japanlack aus dem Safte von Rhus vernicifera soll sich zu diesem Zweck gut eignen. Man kann aber auch einen solchen schwarz gefärbten Lack ohne Verwendung von Harzen durch Erhitzen von 60 Tl. gehärtetem Asphalt, 40 Tl. Braunkohlenteer und 20 Tl. Leinölfirnis und Verdünnen des verkochten erkalteten Gemenges mit Terpentinöl und Naphtha oder Schwerbenzin herstellen. Hellfarbige Lacke werden wie erwähnt beispielsweise aus 200 Tl. Bernstein, 66 Tl. Kopal und 400 Tl. Leinölfirnis gewonnen, billige Radiatorenlacke werden erhalten, wenn man 100 Tl. gehärtetes Kolophonium, 20 Tl. weiches Fichtenharz (Galipot), 30 Tl. Leinölfirnis und 2 Tl. gemahlene Bleiglätte bei mäßiger Hitze zusammenschmilzt und die erkaltete Masse mit Terpentinöl oder einem seiner Ersatzprodukte verdünnt. Mit der Höhe des Terpentinölzusatzes steigt wie bekannt auch die Neigung des Lackes, matt einzutrocknen. Dunkle Lackanstriche können eine Hitze von etwa 200—300° aushalten, wobei sie sich natürlich ebenso verändern wie die hellen Radiatorenlacke, die schon bei 110—120° vergilben, doch wird diese Veränderung eben der dunklen Schicht wegen nicht ohne

weiteres sichtbar. Es wäre auch vom heiztechnischen Standpunkt aus empfehlenswerter, für Radiatoren dunkle Anstriche zu wählen, da diese ein besseres Wärmeausstrahlungsvermögen besitzen, doch muß man der meistens hellen Zimmerwände wegen die Heizkörper hell streichen.

Über Heizkörperanstriche siehe auch die Mitteilung in **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 346.** Das Anreiben der Farben soll ausschließlich mit Terpentinöl (nicht mit seinen Ersatzprodukten) und sog. Lokomotivlack erfolgen, der einer Hitze von 150° gut widersteht, während man Leinöl und Sikkativ vermeiden soll, da diese das Vergilben des Anstriches begünstigen. Als Farbstoffe kommen alle Zinkfarben, ferner Graphit und Normalschwarz in Betracht. Kreide ist wohl sehr hitzebeständig, deckt jedoch in Öl zu wenig, Ocker dunkelt stark nach und Bleifarben vergilben. Die einzelnen Anstriche müssen vor Aufbringung der nächsten Auflage gut getrocknet sein, die völlig rost- und fettfreie Metalloberfläche wird zur Grundierung nicht zu mager gespachtelt, ehe die ebenfalls mittelfetten Anstriche aufgestrichen werden.

Ein billiger Lack für Heizkörper wird nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 554** erhalten wie folgt: Man löst 10 Tl. weichen Kopal, der gut ausgeschmolzen ist, und 1 Tl. harzsaures Mangan oder Kobaltresinat in 6 Tl. hellstem Standöl oder chinesischem Holzöl, fügt nach Entfernung vom Feuer 25 Tl. Terpentinöl hinzu, verreibt das Ganze mit 20 Tl. Aluminiumbronze und verdünnt die fertige Farbe noch mit 20 Tl. Terpentinöl und 18 Tl. Lackbenzin. Die Wärmeausstrahlungsfähigkeit dieses Anstriches ist sehr hoch, auch ist er sehr ergiebig, wird jedoch seines kalten, metallischen Aussehens wegen in Wohnräumen nicht gern verwendet.

Die hitzebeständigen Heizkörperlacke aus Aluminium, Flockengraphit, Alpakka usw. werden nach **Seifens.-Ztg. 1912, 56** am besten mit einem Bindemittel angesetzt, das aus einer Lösung von 1 Tl. schwefelfreiem Kaliwasserglas in 2—3 Tl. warmem Wasser besteht.

Ein Metallanstrich besteht nach **A. P. 1 396 970** aus Traubenzucker, Wasserglas, Manganoxyd und Graphit.

Flüssige Silberfarbe, ähnlich „Bendalin", wird hergestellt durch Verdünnen von 1 Tl. magerem Kopallack (sog. Heizkörperlack) mit 1 Tl. Terpentinöl, worauf in diese Lösung etwa 35% Aluminiumbronze eingerührt werden. Das Präparat ist vor dem Gebrauch zu schütteln. **(R. König, Seifens.-Ztg. 41, 1116.)**

Über Radiatorenlacke und Anstriche für Heißwasser- oder Dampfröhren siehe auch **Farbe und Lack 1912, 32.**

Anstrichmassen, die noch höhere Temperatur auszuhalten haben, also z. B. auf Metallteilen angebracht werden, die in der Armatur von Gaslichtbrennern Verwendung finden, dürfen natürlich keine organischen Stoffe enthalten, man überstreicht solche Metallgegenstände daher am besten nach **Techn. Rundsch. 1907, 374** mit einem Gemenge von Wasserglas und Aluminiumbronze, das man mit destilliertem Wasser zur Konsistenz eines streichfähigen Lackes verdünnt hat.

Die Hitzebeständigkeit anderer Metallacke, z. B. jener, die für Badewannenanstriche benützt werden, beruht darauf, daß die Lacke sehr fett sind und durch Ofentrocknung zum harten Auftrocknen gebracht werden, während man Harzlacken, die trockene Hitze auszuhalten haben, mit Vorteil alkalische Zusätze beigibt, die eine teilweise Verseifung bewirken, zugleich aber auch das Albumin und die schleimigen Substanzen ebenso wie die freien Fettsäuren ausfällen. **(Techn. Rundsch. 1906, 553.)**

Über eine Methode des Einbrennens von Lack in verzinnte Metallgefäße mittels Preßluft, deren Temperatur über dem Schmelzpunkt des Zinns liegt, so daß dieses flüssig wird und sich innig mit dem Lack verbindet siehe **D. R. P. 271 919.** Über die Zusammensetzung des Lackes sagt die Patentschrift nichts aus.

Die Bereitung eines Einbrennlackes für kupferne oder blecherne Kochgefäße ist in **Berl. Gew. Bl. 32, 11** beschrieben. Nach dem Auftragen des letzten Aufstriches wird das Gefäß soweit erhitzt, daß der Kopal-Leinölfirnis zu dampfen anfängt, eine bräunliche Farbe annimmt und nicht mehr an den Fingern klebt. Der Überzug widersteht verdünnten Säuren, Weingeist und Reibung.

Einen feuerfesten Lack auf Zuckerhutformen aus Eisenblech erhält man durch 8stündiges Verkochen von 25 Tl. gut gekochtem Leinöl mit 15 Tl. Steinkohlenteer, Zusatz von 10 Tl. Teeröl und weiteres 4stündiges Kochen. Die so erhaltene Masse wird mit 3 Tl. Terpentinöl verdünnt. Der erste Teeranstrich wird mit Ruß gemischt aufgetragen, die zwei anderen Auflagen werden nach dem Trocknen geschliffen und das letzte Mal mit obigem Lack überzogen. **(Polyt. Zentrh. 1858, 592.)**

Oder man verwendet nach **Gentele, Dingl. Journ. 152, 458,** einen Firnis aus Leinöl, 10 Tl. feingemahlener Silberglätte, 5 Tl. Mennige und 85 Tl. Bleiweiß.

Über Herstellung von Lackfirnis für Gefäße von Kupfer, Blech und anderen Metallen, die ins Feuer kommen sollen, aus Leinöl, Asphalt, Silberglätte, Mennige, Eisenvitriol, geschmolzenem Bernstein und Terpentinöl siehe **Polyt. Zentrh. 1858, 820.**

Einen emailartigen politurfähigen Überzug auf Metallen erhält man durch Einbrennen eines ev. gefärbten Gemenges von 1 Tl. Kautschuk, gelöst in Benzin oder Terpentinöl, $^1/_2$ Tl. Schwefel, etwas Feldspat, Gips oder Bimsstein bei 120—160°. **(Ber. 1871, Nr. 9.)**

Blankpolierte Zinkreflektoren, die der Hitze ausgesetzt sind, streicht man zur Erzeugung einer weißbleibenden Schicht mit einem zur Konsistenz der Ölfarbe verriebenen Gemisch von Zinkoxyd und 40—50grädiger Wasserglaslösung. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1622.)**

Zur Herstellung einer schützenden Oberfläche überzieht man die geglätteten, blanken oder auch oxydierten Metallflächen nach **D. R. P. 95 342** zunächst mit einer dünnen Schicht eines oder mehrerer trocknenden Öle und erhitzt dann eine halbe bis 1 Stunde auf 200—400°, wodurch eine harte, spiegelnde, elastische, festhaftende hitzebeständige Schutzschicht entsteht.

Nach **C. T. Chapmau, Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 535** überzieht man Metallgegenstände zur Erzeugung einer glänzenden, politurfähigen, emailartigen Schicht mit einem Brei aus 1 Tl. Kautschuk, 1½ Tl. Schwefel, etwas Farbstoff, Gips, gepulvertem Feldspat oder Bimsstein und Benzin und vulkanisiert bzw. brennt die Masse bei 120—160° ein.

85. Säure- und laugebeständige Lacke. Gefäßauskleidungen und -dichtungen.

Nach **D. R. P. 55 225** gießt man zur Herstellung eines säurebeständigen Firnisses für Metalle 10 kg geschmolzenes Blei in 4,5 l Baumwollsamenöl, läßt absitzen, wiederholt das Verfahren fünfmal und soll so einen Firnis erhalten, der ausgezeichnet auf Metallen haftet.

Ein gegen kochendes Wasser und verdünnte Säuren beständiger Lack für eiserne und messingene Gefäße, der die Verzinnung ersetzen soll, wird nach **D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 14** aus einem verkochten Gemisch von Kopal, Terpentinöl und dickem Leinölfirnis bereitet. Der 3. oder 4. Anstrich wird schließlich bei einer Temperatur, bei der der Überzug zu rauchen anfängt und dunkelbraun wird, eingebrannt. Wenn die Schicht nicht mehr klebt, ist die Arbeit beendigt, doch darf die Erhitzung zur Vermeidung von Blasenbildung nicht zu weit getrieben werden.

Um Schutzanstriche auf Metall, besonders säurefeste Überzüge dehnbar zu machen und vor dem Abblättern zu bewahren, unterwirft man sie nach dem Aufbringen zunächst einer leichten, dann einer stärkeren, örtlich fortschreitenden, mechanischen Nachbehandlung durch Hämmern, Klopfen, Drücken, Streichen oder Walzen. Diese Überzüge haften dann wesentlich fester und neigen nicht zur Rißbildung. **(D. R. P. 300 836.)**

Zum Schutz von Metallplatten gegen das Durchtreten ätzender Bestandteile bestreicht man die Platte mit einer bituminösen Schicht, die als Kitt für eine aufgelegte bituminöse Emailschicht dient und bettet in diese letztere, solange sie noch warm ist, ein Verstärkungsmetall ein, um schließlich eine plastische, bituminöse Abdeckungsmasse aufzubringen, die sich um die vorstehenden Teile des Verstärkungsmetalles herumlegt. **(D. R. P. 323 525.)**

Zur Auskleidung von Autoklaven, Metall- und Holzgefäßen bespritzt man sie zuerst mittels der Spritzpistole mit Bakelitlack und trägt dann nach nicht völliger Trocknung bei etwa 90° Bakelitpaste auf, worauf die Überzugsmasse schließlich bei 160° getrocknet wird. Zwei weitere Zusatzpatente beziehen sich auf den Schutz vorstehender Armaturteile (Nietköpfe, Nietnähte) bzw. auf die Ausführung der Trocknung der Auskleidungen. **(D. R. P. 304 319, 305 179 und 307 699.)**

Laugenbehälter werden zweckmäßig mit Schwerspatplatten ausgekleidet, deren Fugen man mit einem Teig aus 1 Tl. Kautschuk, 2 Tl. Terpentinöl und 4 Tl. pulverisiertem Schwerspat verkittet. **(D. ill. Gewerbeztg. 1873, Nr. 27.)**

Zur Auskleidung eiserner Gefäße dient in erster Linie das Blei. Die Auskleidung kann in der von **A. Ernst** in **Chem. Apparat. 3, 93** beschriebenen Weise ausgeführt werden oder man verbleit nach dem Schoopschen Verfahren, obwohl es bisher nicht gelungen ist, nach dieser Methode Bleiüberzüge von der erforderlichen Stärke und Dichte zu schaffen. Aussichtsreicher scheinen die Versuche zu sein, die dahin zielen, die Oberfläche der Bleiauskleidungen zu härten oder Metall-, Quarz- oder Glasstückchen in sie einzubetten. Die Böden der Gefäße schützt man jedenfalls dadurch am besten, daß man in der Stärke von 8—10 mm eine Sandsteinschicht aufbringt. Eiserne Gefäße werden außerdem für Spezialzwecke mit Kupfer und gegen chlorfreie Salpetersäure auch mit Aluminium ausgekleidet, wobei man den Zwischenraum vorteilhaft mit Öl ausfüllt. Ferner kommen noch Nickel- und Kautschukauskleidungen in Betracht, ebenso wie man neuerdings Steingutgefäße mit Eisen ummantelt und so säurebeständige Behältnisse von großen Dimensionen zu schaffen vermag. Schutzanstriche haben gegenüber diesen Verfahren des Eisenschutzes relativ wenig Wert. S. a. **[296]**.

Um Metalle, Metallgewebe oder Holz mit einem die Zerstörung verhütenden Überzuge zu versehen, überstreicht man die Stücke mit einem Bleiweißfirnis, in den man Blei oder andere kleine walzbare Metallstückchen einlegt, läßt trocknen und walzt das Ganze aus. **(D. R. P. 21 557.)**

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Weichbleiauskleidungen von Gefäßen gegen mechanische Einflüsse fügt man vor oder nach dem Zusammensetzen der Gefäße in die mittels Stichflamme erweichte Bleifläche Metallstückchen oder nach dem Zusatzpatent auch Teilchen von künstlichen oder natürlichen Gesteinen, die härter als Blei sind, durch Kneten, Drücken oder Walzen ein. Man kann diese Zusatzkörper auch dem zur Herstellung der Bleifläche dienenden Bleibade einverleiben, wobei man die Metallstückchen zweckmäßig zuerst scheuert und mit einem Desoxydationsmittel umhüllt, das sich bei der Temperatur des Bleibades verflüchtigt. **(D. R. P. 288 571 und 288 572.)** Nach Zusatzpatenten erhitzt man die Bleischicht, nachdem sie mit den härtenden Metallstückchen bedeckt ist, so weit, daß nicht nur sie, sondern auch die Bleioberfläche verflüssigt wird, bzw. man setzt die Metallstückchen dem geschmolzenen Blei schon vor dem Aufgießen des letzteren auf die Bleche zu. Nach dem weiteren Zusatz staucht man vor oder nach dem Zusammensetzen der Gefäße die mittels Stichflamme erweichte Weichbleifläche durch Kneten, Drücken oder Walzen und erhält auch so eine wesentlich härtere Oberflächenschicht. **(D. R. P. 295 556 und 295 557.)**

Nach dem weiteren Zusatzpatent kann man die Weichbleiauskleidungen von Gefäßen auch durch Auftragen oder Aufspritzen einer Schicht von angerührten künstlichen oder natürlichen Mineralien in der Widerstandsfähigkeit erhöhen, so daß sich die Knet-, Drück- oder Walzarbeit des Hauptpatentes vermeiden läßt. **(D. R. P. 313 657.)** Statt nach **D. R. P. 288 572** die Gesteinsstückchen in eine Bleischicht einzubetten, kann man auch dadurch einen fugenlosen, dünnen, säurefesten Steinüberzug auf Innenwandungen von Eisenbehältern anbringen, daß man die Gesteinsstücke durch Schleudern, Drücken oder Walzen direkt in die Eisenoberfläche einbettet. **(D. R. P. 314 824.)**

Zum Dichten von Aluminiumkühlern für Explosionsmotoren von Flugzeugen füllt man die z. B. aus einem Emaillack bestehende Dichtungsmasse geschmolzen in den Kühler ein, setzt ihn unter Druck, gießt die überschüssige Masse aus und wiederholt nach dem Trocknen das Verfahren, bis im Innern des Kühlers ein gleichmäßiger, porenabdichtender Überzug entstanden ist. **(D. R. P. 320 806.)**

Zur Herstellung säurefester Behälter verwendet man zwei aufeinandergeschweißte Metallplatten, deren dickere Innenschicht nur aus Blei, die dünne Außenschicht aus einer harten, gegen mechanische Beschädigung hinreichend widerstandsfähigen Legierung von Blei und 2—20% Antimon besteht. Diese äußere Schicht ist stark genug, um auch Verbiegungen des Gefäßes zu erschweren, andererseits aber auch genügend säurefest, um eine Zerstörung der Außenwand durch aufgespritzte Säure zu verhindern. **(D. R. P. 272 129.)**

Siehe auch die Kapitel über Eisenmetallisierung, Holzbehälterauskleidung, Konservendoseninnenlacke, ferner **[489]**, **[643 ff.]**, **[683]**.

86. Verzierungen, Muster, Bilder auf Metall. Blechschreibtafeln und -tinten.

Zur Herstellung von Zeichnungen auf Metallflächen, die mit Spirituslack überstrichen sind, deckt man die nicht zu färbenden Stellen nach **D. R. P. 13919** mit Ölfarbe, überstreicht das Ganze mit einer spiritushaltigen Farbenmischung und entfernt nach dem Trocknen die Ölfarbenschicht mit Terpentinöl, so daß nur die nicht bedeckten Stellen der Lackschicht gefärbt erscheinen.

Zur Herstellung von Mustern auf Metallgegenständen wird die Zeichnung auf mechanischem Wege reliefartig eingeprägt oder eingepreßt, worauf man die entstehenden Vertiefungen nach **D. R. P. 117 851** mit einem Gemenge von Gummi und Schwefel oder Celluloid, ev. unter Zusatz eines Farbstoffes, ausfüllt und das überflüssige Material abhobelt.

Zum Verzieren von Eisen- und Stahlgegenständen überstreicht man die schon während des Gusses angebrachten, den einzelnen Farbtönen entsprechenden Verstärkungen des Stückes nach **D. R. P. 61 327** mit Säuren, trocknet und bürstet ab oder überstreicht diese Stellen mit Metallsalzlösungen. Vgl. Zusatz **D. R. P. 66 805**; Weiterbehandlung der mit dieser sog. Rostmalerei versehenen Gegenstände in einer Imprägnierungsflüssigkeit.

Zum Verzieren von Metallflächen (Blechdosen, Plakate, Tischbleche usw.) versieht man die Gegenstände mit einer säurebeständigen Deckschicht, die man durch Aufdrucken des verlangten Musters in der Schnellpresse (vorher Einstäuben mit Harzpulver und Verschmelzen mit der Druckfarbe) erzeugt; dann ätzt man die freigebliebenen Metallstellen mit Salpetersäure tief ein, entfernt die Deckschicht und kann nun weiterhin die Tafeln nach Belieben bedrucken, lackieren oder prägen. Über Herstellung erhabener Verzierungen auf Blechgeschirren siehe **D. R. P. 125 800.**

Über Herstellung von Blechbuntdrucken auf moiréartigem Untergrund siehe **D. R. P. 131 292.**

Zur Herstellung einer Grundierungsmasse zur Erzeugung matter Drucke auf Blech mischt man leicht trocknenden Firnis mit Glycerin oder Stearinöl und mit Erd- oder Metallfarbe. Dieser schnell trocknende Anstrich behält eine gewisse Schmiegsamkeit und besitzt körnige, rauhe Beschaffenheit, da die Farbe zunächst an den Gummiwalzen festhaftet und erst beim weiteren Drehen losreißt und sich ansetzt. Näheres in **D. R. P. 140101.**

Zur Anbringung von Flächenmusterung auf Blechen versetzt man die Blechdruckfarben nach **D. R. P. 154 205** mit Paraffin und mit Harzen und erhält so einen auch gegen alkalisch reagierende Elektrolyte widerstandsfähigen Deckgrund.

Zur Erzeugung verwaschener Muster auf Metallen und Gegenständen aller Art malt man die Muster mit solchen Teerfarbstoffen auf die zu verzierenden Flächen, die im Lösungsmittel des Zaponlackes löslich sind, und weiter mit Farben, die sich nicht im Bindemittel des Zaponlackes lösen, wie z. B. Ölfarben, und taucht nun den Gegenstand in Zaponlack. Es löst sich dann der Teerfarbstoff verwaschen in dem Lack auf und man erhält scharfbegrenzte Ölfarbenmuster neben den wolkig verlaufenden Teerfarbenmustern. Die Gegenstände werden dann getrocknet, geschliffen und lackiert. **(D. R. P. 154 325.)**

Über Dekorierung von Blechwaren mit Aluminiumblattmetall oder Bronze in Ziseliermanier siehe **D. R. P. 10 809.**

Über Glanzvergoldung auf Blechwaren mittels eines besonders bereiteten schellackhaltigen Leinölfirnisses siehe **J. Miller in Dingl. Journ. 124, 293.**

Das ehemals besonders für kunstgewerbliche Zwecke viel verwendete Oudrysche Verfahren der sog. galvanischen Bronzierung beschreibt **B. Kölbel** in der **D. Ind.-Ztg. 1865, 224.** Das Verfahren zerfällt in 7 einzelne Abschnitte: Man versieht den Gegenstand zunächst mit einem Mennigegrunde, bringt einen Anstrich aus Eisenmennige auf, dann eine Lage von Kupferbronze,

welch letztere mit Öl angerührt ist, verstärkt diesen Auftrag durch Wiederholung des Verfahrens, bringt dann eine Bronzeschicht auf, die mit ammoniakalischer Kupferlösung angerührt ist, bürstet mit einer Wachspaste ein und trägt schließlich die Bronze auf. Nach jeder der 4 ersteren Operationen muß 24 Stunden gewartet werden, ehe man mit dem neuen Auftrage beginnt. Es handelt sich um ein einfaches Metallfärbe- bzw. -anstrichverfahren, das mit galvanischer Metallisierung nichts zu tun hat, sondern seinen Namen von der galvanisch erzeugten Kupferbronze führte, der **Oudry** besondere Wirkung zuschrieb.

Ein Verfahren der Verzierung von Metallgegenständen durch Vernickeln auf galvanischem Wege ist in **Elektrochem. Zeitschr. 1915, 135—136** beschrieben.

Über Blechdruck mit Lithographiefarben siehe **Farbe und Lack 1912, 108.**

Über ein älteres Verfahren der Dekorierung von Weißblech, das man auf lithographischem Wege mit Zeichnungen bedruckt, um nachträglich mit einer Lösung von Kopalfirnis und Alkannin in Terpentinöl zu bestreichen und einzubrennen, siehe **D. Ind.-Ztg. 1878, 149.** Der Alkanninzusatz bewirkt je nach der zugesetzten Menge und je nach der Dauer der Behandlung der Bleche in den Öfen die Bildung der verschiedensten Farben in Silberweiß, Messing-, Gold- oder Tombakton.

Zur Erzeugung photographischer Bilder auf Metallen verfährt man nach **D. R. P. 193 048** wie folgt: Man übergießt die Metallunterlage zur Herstellung einer elastischen Emailschicht mit einer Lösung von 400 ccm Fischleim, 40—60 g Ammoniumbichromat und 700 ccm malzhaltigem Bier oder einem anderen klebenden Stoff, trocknet, kopiert unter einem Negativ und entwickelt in Wasser. Nach dem Entwickeln badet man dieses Chromleimbild in einer 5—10 proz. Lösung von Hydrochinon ev. unter Zusatz von Blauholzextrakt. Nach dem Einbrennen in einem geschlossenen Ofen erscheint das Bild tiefschwarz. Vgl. **Bd. II [596].**

Zum Verzieren von oxydiertem Stahl mit photographischen Metallbildern wird das nach dem bekannten Einstaubverfahren herzustellende Metallpulverbild nach **D. R. P. 168 500** mittels einer Kollodiumschicht auf den nicht mit einem Schmelzfluß überzogenen Gegenstand übertragen, dann brennt man das Bild ein, wobei zugleich die Kollodiumschicht vernichtet wird.

Das **de Rooysche** Verfahren der Übertragung von Bildern auf Metalldosen (auch auf Holz, Glas, Porzellan anwendbar) wird nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 428** ausgeführt wie folgt: Man überzieht die Photographie mit geschmolzenem Schwefel, befeuchtet die Rückseite des Papieres mit Wasser, zieht das aufgeweichte Papier ab und läßt trocknen. Das auf dem Schwefel befindliche Bild wird dann mit einem Gemenge von Öl, Gelatine und Glycerin bestrichen, worauf man trocknen läßt, das Bild von der Schwefelplatte ablöst und das so erhaltene Gelatinebild mittels desselben Gelatine-Klebstoffes auf der Metalldose befestigt.

Die Übertragung photographischer Bilder auf Metall schildert **C. Fleck** in **Metall 1916, 183.**

Nach einem eigentümlichen Verfahren, das auf demselben Prinzip beruht wie die Hervorrufung der Klangfiguren und Knotenlinien, kann man auf galvanoplastischem Wege (**Balsame, Dingl. Journ. 188, 48**) ohne Anwendung eines Schutzfirnisses gemusterte vertiefte und erhabene Verzierungen auf Metallen anbringen.

Nach **D. R. P. 236 613** erhält man einen widerstandsfähigen beschreibbaren Überzug auf Blech aus einem Gemenge von Zinkweiß, Leichtspat und Quarz mit Kopallack und Firnis. Das zuerst mit einem Ölanstrich gegen Rost gesicherte Eisen wird mit dieser Masse angestrichen, bei 80° im Ofen getrocknet und nach dem Erkalten abgeschliffen. Das Verfahren wird 2—3 mal wiederholt, schließlich erzeugt man einen feinen Überzug von Zaponlack. Die Bleistift- oder Tintenschrift ist abwaschbar. Die Platten eignen sich als Schiefer- und Schultafelersatz, als Schreib- und Notiztafeln, als Skatblock und für andere Zwecke.

Nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 78** werden zur Herstellung von Blechschreibtafeln die entfetteten Blechtafeln mit einer Mischung von feinstem Schieferpulver, etwas Kienruß oder Knochenkohle und Wasserglas überstrichen, oder es empfiehlt sich, wenn die Blechtafeln einige Biegung aushalten müssen, ein mehrmaliger Überzug mit Kautschuklösung, die man mit Schieferpulver, Eisenruß, Graphit u. dgl. und Schwefel füllt. Nachträglich wird vulkanisiert. Zu viel Füllmasse ist zu vermeiden, da der Überzug sonst porös wird. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1911, 774.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 476** verwendet man zur Herstellung einer hellroten, schnell trocknenden Signiertinte für Blechdosen am besten einen mit einer spritlöslichen roten Teerfarbe gefärbten dünnen Spirituslack, den man durch Lösen von je 12 Tl. hellem amerikanischem Harz und Manilakopal mit 1 Tl. Leinölfettsäure in 80 Tl. Sprit erhält. Vgl. **Bd. III [136].**

Zur Herstellung von Aufschriften für Blechstandgefäße verwendet man nach **Pharm. Ztg. 1910, 630** am besten die auf Metall ebensogut wie auf Glas haftenden Keimschen Wasserglasfarben **Bd. III [201].** Man soll jedoch diese Anstrichmassen, die Wasserglas und Farbstoff schon im richtigen Verhältnis enthalten, selbst aus diesen beiden Bestandteilen direkt vor dem Gebrauch mischen, da die Farbe schon am zweiten Tage nach ihrer Herstellung beginnt sich zu verdicken. Auch darf man Farben, die Wasserglas als Bindemittel enthalten, nicht auf Ölfarbengrund bringen und muß sie vor Verunreinigung mit Kalk oder mit Blei-, Kupfer-, Quecksilberverbindungen schützen, da sie sonst sofort hart werden.

Eine gute Schreibtinte auf Eisenblech erhält man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 554** aus einem Gemenge von 5 Tl. gebranntem Kienruß und einer Lösung von je 10 Tl. Salmiak und krystallisiertem Kupferacetat in der genügenden Wassermenge, wenn man es nicht

vorzieht, einen einfachen Asphalt-, Spiritus- oder Lederlack anzuwenden, der ebenfalls fest haftende Schriftzüge liefert. Die genannte Metallsalztinte ist auch zum Schreiben auf Zinn verwendbar.

Über die Einwirkung von Tinten auf metallisches Eisen siehe die Mitteilungen von **O. Bauer** und **W. Mecklenburg** in **Materialprüfungsamt 37, 322.**

Heißbearbeitung und Vereinigung der Metalle.

Glühen, Schmelzen, Gießen, Schweißen, Löten.

87. Literatur und Allgemeines über Schmelzen und Gießen. Metallschmelzpunkte. Glühverfahren.

Stahl, E., Metallgießerei. Hilfsmittel, Arbeitsverfahren, Erzeugnisse und Kalkulationsregeln. Freiberg 1906. — Schott, E. A., Die Metallgießerei. Leipzig 1913. — Siehe auch die Spezialwerke von Osann, Dürre und Geiger über Eisen- und Stahlgießerei. 1913—1918.

Einzelheiten aus der Praxis des Metallgusses bringt **E. Werner** in **Elektrochem. Zeitschr. 1920, 33 ff.**

Das Gießen ist eine der ältesten Methoden der Formgebung für Metalle. Das Metall wird in geschmolzenem Zustande in eine Gußform gebracht, so daß es nach langsamem oder schnellerem Erkalten in seinen äußeren Umrißlinien die Form der inneren Begrenzung dieses Gefäßes annimmt. Das Gußstück wird dann mechanisch weiterbearbeitet bis es seine endgültige Form hat. Sehr geeignet zum Gießen sind das graue Roheisen (Gußeisen), Messing, Tomback, Bronze, Blei, Zinn, Zink, Legierungen von Blei und Zinn; schwierig zu gießen sind Stahl, Aluminium, gar nicht oder außerordentlich schwer: Gold, Silber, Platin, Nickel, Kupfer.

Die Brauchbarkeit eines Metalles (oder einer Legierung) zum Guß hängt ab von seiner Schmelzbarkeit, dem Grade seiner Dünnflüssigkeit im geschmolzenen, der Größe seiner Spannung im erstarrten Zustande, seiner Neigung zur Bildung von Hohlräumen usw. Die Schmelzbarkeit eines Metalles ist nicht nur abhängig von der Schmelztemperatur, sondern auch von der Wärmemenge, die zum Schmelzen verbraucht wird. Beide sind nicht direkt proportional. Aus der folgenden Tabelle (**Ledebur,** Lehrbuch 1905) ersieht man z. B., daß Blei zwar 100° höher als Zinn schmilzt, aber nur etwa die halbe Wärmemenge zum Schmelzen braucht, daß Aluminium eine verhältnismäßig niedrige Schmelztemperatur hat, aber viel Wärme zum Schmelzen verbraucht usw.:

	Wärmemenge in Wärmeeinheiten	Schmelztemperatur in Grad Celsius
90 Tl. Blei, 10 Tl. Antimon	13,8	240
Reines Blei	14,0	330
50 Tl. Blei, 50 Tl. Zinn	18,0	202
Reines Wismut	18,0	260
17 Tl. Blei, 83 Tl. Zinn	21,5	205
82 Tl. Zinn, 18 Tl. Antimon	25,7	250
Reines Zinn	26,0	230
„ Zink	62,0	430
„ Antimon	65,0	432
„ Silber	75,0	960
„ Kupfer	165,0	1060—1080
„ Aluminium	235,0	658—670
Gußeisen	245,0	1200
Stahl	300,0	1350

Metalle, die im geschmolzenen Zustande dünnflüssig sind, lassen sich natürlich zu viel feineren, dünneren und kleineren Gegenständen gießen als dickflüssige. Die Dünnflüssigkeit steigt meist mit der Temperatur und ist abhängig von Legierungszusätzen der Metalle. Graues Roheisen ist infolge des Siliciumgehaltes dünnflüssiger als weißes, ebenso wird Eisen durch Mangan- oder Phosphorzusatz dünnflüssig, durch Schwefelgehalt aber dickflüssig. Oxyde machen die Metalle meist dickflüssig, deshalb müssen beim Gießen Stoffe zugesetzt werden, die das Oxyd beseitigen, es geschieht dies z. B. durch Zink oder Aluminium. Eine besondere Art des Gießens, die ebenfalls von der Schmelzbarkeit bzw. Leichtflüssigkeit des Metalles oder der Legierung abhängt, ist der Spritzguß. Die Aluminiumbronze eignet sich für diese Art des Einpressens von flüssigem Metall in eine metallische Form besonders wegen ihrer Billigkeit und wegen ihres relativ niedrigen Schmelzpunktes. Zink-, Zinn- und Bleilegierungen lassen sich ebenso gießen,

liefern aber wenig feste Stücke, Messing, Kupferbronze und noch höher schmelzende Metalle lassen sich nur schwer im Spritzguß verarbeiten. **(Zentr.-Bl. d. Hütt.- u. Walzw. 1919, 1071.)**

Das geschmolzene Metall nimmt einen größeren Raum ein, als das erstarrte, beim Erkalten tritt „Schwindung" ein, deshalb müssen die Gußformen stets größer sein als der fertige Gegenstand werden soll. Das mittlere Längenschwindmaß beträgt **(A. Ledebur)** z. B. bei

Zinn = $^1/_{147}$
Geschützbronze mit 10% Sn = $^1/_{130}$
Blei = $^1/_{92}$
Zink = $^1/_{80}$
Graues Gußeisen = $^1/_{96}$
Stahl = $^1/_{60}$—$^1/_{65}$

Aluminium = $^1/_{55}$
Aluminiumbronze = $^1/_{60}$
Kunstbronze: 82% Cu, 6% Sn, 12% Zn = $^1/_{77}$
Glockenbronze mit 20% Zinn = $^1/_{65}$
Messing mit 30% Zink = $^1/_{62}$

Das Schwindmaß des Gußeisens wird mit dem Graphitgehalt kleiner, mit dem Mangangehalt größer; sehr kohlenstoffreiches, manganarmes Eisen schwindet oft nur um $^1/_{135}$, ganz kohlenstoffarmes kann bis zu $^1/_{41}$ schwinden. Das Schwinden der Bronzen und des Messings ist um so größer, je größer der Zink- oder Zinngehalt ist. Eine Folge des Schwindens und der Sprödigkeit eines Metalles ist die Spannung des Gegenstandes, die entsteht, wenn er in seinen verschiedenen Teilen verschieden stark ist. Sie ist die Ursache der Stoß- oder Wärmeempfindlichkeit mancher gegossener Metalle, die in diesem Zustande leicht zerreißen. Die Spannung ist gering bei Blei und Zinn, größer bei Messing, Bronze, Zink, erheblich bei Gußeisen und Stahl. Sie wird durch gleichmäßiges Erkaltenlassen der einzelnen Teile eines Gegenstandes vermindert.

Ebenfalls eine Folge der Schwindung ist die Bildung von Hohlräumen im Gußstück, die vor allem bei großen Gegenständen eintritt dadurch, daß sich die Peripherie zuerst abkühlt und erstarrt, während sich im Innern noch flüssiges Metall befindet. Kleine, sehr zahlreiche Hohlräume entstehen im Gußstück, wenn das Metall im geschmolzenen Zustand Gase entwickelt oder Gase gelöst enthält. So bilden sich Kohlenoxyd z. B. bei Eisen und Nickel, Schwefeldioxyd bei Kupfer, Sauerstoff wird von Silber, Wasserstoff von Eisen, Kupfer und Platin gelöst, auch Stickstoff und Kohlenoxyd können in Metallen in Lösung gehen. Diese Gase werden nun beim Erkalten vom Metall vor allem dann zurückgehalten, wenn es sich infolge der hohen Schmelztemperatur außen zuerst mit einer Kruste überzieht, oder wenn es nicht direkt vom dünnflüssigen in den festen Zustand übergeht, sondern noch lange dickflüssig bleibt. So schließt Gußstahl leichter Gasblasen ein als Gußeisen, da er einen höheren Schmelzpunkt hat und vor dem Erstarren lange dickflüssig bleibt. Ähnlich wie Stahl verhalten sich Nickel und Kupfer. Die gelösten Gase lassen sich durch geeignete Zusätze beseitigen.

Man erkennt den Wärmegrad eines Metallbades und damit zugleich seine Eignung zum Guß, der bekanntlich von den Hitzegraden des Metalles sehr abhängig ist, an der Farbe und am Glanz der geschmolzenen Masse, ferner an der Schnelligkeit der Oberflächenoxydation, an der Art und Menge der entweichenden Dämpfe, an der Glühfarbe und dem Aussehen eines kurze Zeit in das Metallbad eingetauchten Eisenstabes und vermag auch durch Abfühlen der Bewegung eines in das Metall auf den Boden des Tiegels gestellten eisernen Streicheisens und an der Art, wie das Metall von ihm abfließt, ferner an der Menge des an den Tiegelwänden haftenden Metalles und schließlich durch Einführung von Versuchsstäben aus Legierungen mit bekanntem Schmelzpunkt die Flüssigkeit des geschmolzenen Metalles und damit zugleich seiine annähernde Temperatur festzustellen. Der Guß soll sich jedenfalls bei einer Temperatut vollz ehen, die gutes Ausfüllen aller Teile der Form und möglichst sofortiges Erstarren des Metalles gewährleistet und im allgemeinen etwa 150° über dem Schmelzpunkt des Metalles liegt.

In **Stahl u. Eisen 36, 1041** werden die Schmelz- und Gießbeziehungen bei Kupfer, Rotguß, Bronze, Messing, Bleibronze, Blei-Zinnbronze, Reinaluminium und Kupferaluminium eingehend besprochen.

Schmelzpunkte der wichtigsten Metalle:

Aluminium	658°	Kalium	62,5°
Antimon	629°	Kobalt	1490°
Arsen	ca. 450°	Kupfer	1080°
Blei	327—330°	Magnesium	750—800°
Cadmium	315°	Mangan	1225°
Calcium	ca. 780—800°	Messing	1015°
Eisen:		Natrium	96°
Flußeisen	1350—1450°	Nickel	1450°
Schweißeisen	1500—1600°	Osmium	2500°
Gußeisen, grau	1220°	Palladium	1550°
Gußeisen, weiß	1135°	Platin	1755°
Roheisen	1075—1275°	Silber	ca. 960°
Schmiedeeisen	1400—1600°	Wismut	260°
Gußstahl	1350—1375°	Zink	420°
Gold	1060—1075°	Zinn	232°
Iridium	1950°		

Ein Verfahren zum Schmelzen von Metallen mittels des elektrischen Lichtbogens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Form oder das in ihr enthaltene Metall als eine Elektrode wirkt, während die andere durch das schmelzende Metall gebildet wird. **(D. R. P. 65 892.)**

Über ein elektrolytisches Metall- und Legierungsschmelzverfahren, bei dem man durch Anwendung von Kohle - Calciumcarbidanoden für Bindung des bei der Schmelzflußelektrolyse auftretenden Chlors sorgt, s. **D. R. P. 334.**

Über das Gießen eiserner chinesischer Kochpfannen mit außerordentlich geringer Wandstärke zur Brennstoffersparnis bei der Bereitung von Mahlzeiten siehe **C. Irresberger** bzw. **O. Johannsen** in **Stahl u. Eisen 36, 319** bzw. **417.**

Zum Gießen dünner Eisenstücke, z. B. eiserner Medaillen, deren Dicke an den Hauptstellen zwischen 1,25 und 1,7 mm lag, wobei die Schrift dennoch sehr deutlich zum Ausdruck kam, arbeitete **O. S. Garretson** mit einem Metall, das neben 3,02% Graphit und 1,95% Silicium 0,63% gebundenen Kohlenstoff, 0,27% Mangan, 0,482% Phosphor und 0,079% Schwefel enthielt. **(Ref.** in **Angew. Chem. 1898, 1174.)**

Über moderne Glühöfen in der Metallindustrie berichtet **L. Kentnowski in Metall und Erz 10, 208,** während **C. Dichmann in Stahl** und **Eisen 33, 860** nach einer Abhandlung von **W. E. Grum-Grzinailo** die Grundlagen für das Entwerfen von Ofenanlagen für die Metallgewinnung bespricht.

Über ein Verfahren zum Glühen von Metallen mit Hilfe elektrisch geheizter Schmelzbäder, z. B. eines Gemisches von 6 Mol. Kochsalz und 1 Mol. Kryolith, das bei 850° einen spezifischen Widerstand von 0,35 Ohm pro qcm besitzt, siehe **D. R. P. 157 206.**

Zur Umwandlung der krystallinischen Struktur kohlenstoffhaltiger Metalle, insbesonders Stahl, in ein sehniges oder faseriges eichenholzartiges Gefüge erhitzt man sie während 10 bis 30 Minuten auf 1700—1790°. Das so behandelte Metall wird dann in den Fällen, wo es durch die mechanische oder sonstige Behandlung sein faseriges Gefüge verloren hätte, evtl. wiederholt, bei abnehmenden Temperaturgraden auf 875—910° erhitzt. **(D. R. P. 286 369.)**

Ein Verfahren zum Ausglühen von Metallgegenständen in Öfen mit Wasserverschluß, bei dem die Ware vor und nach dem Ausglühen nur mit völlig enthärtetem Wasser (nach **D. R. P. 197 111)** oder durch Neutralisation mit Säuren erhalten in Berührung kommt, wodurch man Waren von höchstem Politurglanz ohne irgendwelche matte Stellen erhält ist in **D. R. P. 284 556** beschrieben.

Über die Erhöhung der Kerbzähigkeit des Flußeisens durch $1^1/_2$stündiges Glühen bei etwa 860° siehe **A. Stadeler, Ferrum 11, 271.**

Zum Blankglühen und Blankschmelzen von Metallen vor dem Emaillieren, Gießen, Anlassen usw. zwecks Vermeidung jeder Oxydation überzieht man die Gegenstände während des Glüh- oder Schmelzvorganges mit wasserlöslichen Phosphorsauerstoffverbindungen allein oder mit geeigneten Zuschlägen und ersetzt so die bisher demselben Zweck dienenden Borverbindungen. **(D. R. P. 314 990.)**

Zum Blankglühen von Metallen und Legierungen überzieht man das Glühgut mit einer Schutzschicht aus Borsäure, Borax und Ammoniumborat, denen man Glycerin oder andere wasseranziehende Mittel und indifferente feuerfeste Stoffe (Quarz, Tonerde, Magnesia) als Füllmittel zusetzt. Die Überzugsmasse wird in wässeriger oder alkoholischer Lösung auf den gereinigten und entfetteten metallischen Körper aufgebracht. Die Maßnahmen zur Verhütung der Entstehung von Anlauffarben sind in der Schrift in weiteren sechs Ansprüchen beschrieben. **(D. R. P. 312 947.)**

Um glühende Eisen- und Stahlteile vor Luftzutritt und rascher Abkühlung zu bewahren, packt man die Stücke in ein trockenes Gemisch von 500 Tl. Holzspänen, 250 Tl. Holzkohle, 100 Tl. gelöschtem Kalk, 100 Tl. Asbest und 50 Tl. Pottasche. **(D. R. P. 324 825.)**

Zum gleichzeitigen Reinigen und Glühen schwerschmelzbarer Metalle, z. B. von Nickel- und Chromlegierungen, taucht man sie in flüssiges, 750—850° heißes Natrium- oder Kaliumcyanid. **(D. R. P. 325 519.)**

88. Gußformen allgemein, Gießbehelfe (Öle, Wachsschnüre, Kern- und Streichmassen).

Unter den Gußformen unterscheidet man offene und geschlossene. Bei den geschlossenen wird das geschmolzene Metall durch einen Kanal eingegossen. Formen für Gegenstände, die einen Hohlraum einschließen (Röhren usw.), haben einen Kern. Die Gußformen werden entweder nur zu einem einzigen Guß benutzt und dann zerstört: die einmaligen oder verlorenen Formen, oder sie werden wiederholt verwendet: beständige Formen oder Kokillen, namentlich für Blei, Zinn, Zink und deren Legierungen. Die einmaligen Gußformen werden aus einem bildsamen Stoff hergestellt der durchlässig sein und hohe Temperaturen vertragen muß, ohne zu schmelzen und ohne sich chemisch zu verändern; man verwendet meist mehr oder weniger fetten Quarzsand, d. h. Quarzsand mit größerem oder kleinerem Tongehalt, der mit Wasser zu einer knetbaren Masse verrührt wird. Die Körnchen sollen, um Gase passieren zu lassen, scharfkantig und zackig sein und einen Durchmesser von 0,04—0,15 mm besitzen. Gute solche Formsande finden sich vor allem im Buntsandstein. Man mengt ihnen oft auch Steinkohlenpulver bei, um das Anbacken am Gußstück durch Gasentwicklung zu verhüten, zur Erhöhung der Bildsamkeit setzt man Bier, Sirup usw. zu. Formen aus Formsand werden vor allem zum Eisengießen benutzt.

In der Stahlgießerei findet hauptsächlich feuerfester Ton Verwendung, „Masse“ genannt, ein Gemenge aus frischem und gebranntem Ton (der nicht mehr schwindet), als Zusatz dienen feingemahlener Graphit und Koks. Auch Lehm dient als Formmasse mit organischen Stoffen, wie Pferde- oder Kuhdünger, Gerberlohe, Kälberhaare usw., die als Magerungsmittel, d. h. als Stoffe zugesetzt werden, die Rißbildung verhindern und die Form dadurch porös machen, daß sie beim Erhitzen verbrennen. Die Innenflächen der Form werden, um das Anfritten oder Anbacken zu verhindern, mit Laubholzkohle eingepudert oder mit einer Mischung aus Holzkohle, Graphit, Mehl und Wasser oder Schwärze angepinselt. Die beständigen Gußformen werden je nach der Art des Metalles, das in ihnen gegossen werden soll, aus Gußeisen, Messing, Bronze, Tonschiefer (für Zinn), Sandstein, Granit, Papier, Gips (Schriftgießerei) usw. hergestellt.

Zur Herstellung von Gußformen preßt man Graphit in Schuppenform ohne weitere Zusätze unter hohem Druck in eine Metallform. **(D. R. P. 349 193.)**

Nach **D. R. P. 319 938** u. **321 032** werden Oberfläche und die zunächstliegenden Schichten von Windformen zum Schutze gegen herabtropfendes Eisen mit Flußsäuresalzen oder Zink-(oxyd-)staub behandelt, die in die Poren des Eisens eindringen und es schützen. **(D. R. P. 321 033.)**

Über die in der Gießerei, beim Walzen von Messing und Kupfer, für die Verarbeitung von Aluminium und zur Herstellung von Messing-, Kupfer- und Stahlröhren verwendeten Öle siehe **W. Blackwell** in **Metal Ind. 16, 411.**

Ein Kernöl für Eisengießereien besteht nach **R. König (Seifens.-Ztg. 1917, 101)** aus einer Lösung von 49 Tl. mit 1 Tl. Ätzkalk gehärtetem weichem Stearinpech in 50 Tl. Benzol.

Das nach **D. R. P. 274 036, 274 657** und **277 604** erhaltene Imprägnierungs-, Farben-, Anstrich- und Rostschutzmittel Chromol eignet sich auch zur Verhütung der Zunderbildung bei Eisen, Kupfer usw. Man bestreicht die Metalle kalt mit Chromol und hämmert, preßt, walzt oder zieht das Stück dann wie gewöhnlich in der Hitze, wobei die öligen Bestandteile des Chromols zwar schon weit unter den in Betracht kommenden Temperaturen verbrennen, in ihren übrigens leicht durch Abbürsten oder Wegblasen entfernbaren Rückständen jedoch die beabsichtigte Wirkung ausüben. **(D. R. P. 299 358.)**

Die in Eisengießereien vielfach verwendeten Wachsschnüre stellt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 924** her aus Jute- oder Dochtgarn (letzteres für dünne Schnüre) durch Imprägnierung mit einer Schmelze von 30 Tl. Japanwachs, 50 Tl. Paraffin (52/54), 20 Tl. Paraffin (42/44) und etwas fettlöslichem Chromgelb oder Teerfarbstoff oder (für schwarze Schnüre) durch Imprägnierung mit einer Schmelze von 70 bzw. 20 Tl. der beiden Paraffinsorten, 10 Tl. rohem Ozokerit und etwas Nigrosin.

Eine Kernmasse für Gießereien erhält man durch Verkochen der bei der Stärkefabrikation erhaltenen Abfälle mit oder ohne Beimengung der mehligen Bestandteile mit Sand. **(D. R. P. 101 330.)**

Zur Erzeugung eines Kernes für Stahlformguß überzieht man eine mit Sägemehl versetzte, den inneren Strohseilkern umhüllende Klebsand- oder Graphitschicht zuerst mit Siliciumcarbid und dann mit Aluminiumnitrid, das ersteres an Feuerfestigkeit übertrifft, so daß das Anbrennen des Stahles an dem Kern verhindert wird. **(D. R. P. 325 339.)** Nach dem Zusatzpatent trägt man den Aluminiumnitridüberzug ohne Siliciumcarbidzwischenschicht direkt auf den aus Quarzit, Sägemehl und Klebsand bestehenden Formkern auf. **(D. R. P. 335 840.)**

Zur Herstellung einer Streichmasse für Gußformen verrührt man soviel Flugasche von den Hochofenwindapparaten mit der Lösung von 0,4—0,5 Tl. Dextrin, in 6 Tl. kochenden Wassers, daß die Masse Anstreichfähigkeit erlangt. **(D. R. P. 158 258.)**

Nach **D. R. P. 347 745** besteht eine Anstrichmasse für Stahlgußformen aus Kaolin, Wasserglas, Graphit, Teer, Salmiak und mit Kohle im reduzierendem Feuer gebranntem feingemahlenem Ton.

Zur Ausfüllung der Ecken in Gießereimodellen hinterklebt man eine biegsame Folie aus Ölfarbenhaut, Celluloseestern oder mit Ricinusöl versetztem Kollodium mit einem dreieckigen schmalen Streifen aus Gewebe, Filz oder Hanfschnur. **(D. R. P. 336 109.)**

89. Formsand, Modellpuder, Lycopodiumersatz.

Praktische Vorschriften zur Form- und Modellherstellung sind in **Stahl u. Eisen 1921, 1377** angegeben.

Der natürliche Formsand besteht entweder aus Fluß- oder Seesand und zerkleinertem Sandstein oder aus Grubensand. Die Hauptbestandteile sind der feuerwiderstandsfähige Quarz und der Ton, der ersterem Halt und Bildsamkeit verleiht. Sandstein, der zur Herstellung von Formsand verwendet wird, soll aus Quarz bestehen, dessen einzelne Körnchen durch Kieselsäure oder Ton miteinander verbunden sind. Kalk darf im Sandstein nicht enthalten sein, da sich letzterer unter dem Einfluß des flüssigen Eisens zu Kohlensäure und gebranntem Kalk zersetzen würde, was für den Verlauf der Gießerei schädlich wäre. Auch andere Beimengungen wie Alkalien, Magnesia, Eisen und Manganoxyd sind schädlich und guter Formsand soll von ihnen frei sein. — Grubensand ist in vielen Fällen durch Zerfall von Sandstein entstanden. Die Eigenschaften, welche für die Beurteilung des Formsandes entscheidend sind, sind Feuerbeständigkeit, Porosität, Durchlässigkeit, Bildsamkeit und Stärke. Guter Formsand soll enthalten: 75—85% Gesamt-

kieselerde (SiO_2), 7—10% Tonerde (Al_2O_3), weniger als 2% Kalkerde (CaO), weniger als 0,5% Alkalien (Na_2O, K_2O) und weniger als 6% Eisenoxyd (Fe_2O_3). Der Gesamtgehalt an Flußmitteln (Eisenoxyd, Kalk und Alkalien) soll bei Sand für geringere Beanspruchung (mittlerer und kleiner Grauguß) 7%, bei Sand für hohe Beanspruchung (Stahlguß, großer, schwerer Grauguß) 5% nicht überschreiten. **(Irresberger, Stahl u. Eisen 33, 1433.)**

Als Stahlgußformsand dienen in England außer den natürlichen Formsanden auch Kompositionen aus Tiegelscherben, feuerfesten Steinen, Quarzit oder Graphit ohne Zusatz von Bindemitteln, während in Amerika fast ausschließlich natürliche Formsande mit Melasse-, Mehl- oder Dextrinbindung Verwendung finden. Über die Vor- und Nachteile dieser beiden Formsande siehe **C. Irresberger, Gießerei-Ztg. 17, 157.**

Über den Halberstädter Formsand, seine Aufbereitung und Verwendbarkeit siehe **J. Holicky, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2075.**

Die Herstellung von Formsand aus einem Gemenge von gewöhnlichem Sand mit Steinkohlenteer ist in **D. R. P. 48 701** beschrieben.

Zur Festigung von Formsand verwendet man ein Gemenge von Sulfitablauge und mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien verseiften Fetten, oder Natronablauge, deren freies Alkali die Verseifung des Fettes bewirkt. Überdies erhält das Bindemittel einen Zusatz von Mehl und Ton. **(H. Patsch, Papier-Ztg. 40, 262.)**

Nach A. P. 1 064 713 mischt man dem Formsande, um den aus ihm hergestellten Kernen größere Stabilität zu verleihen, ein Gemenge von 8% Leinsamkuchenmehl, 1—5% Kalk, 0,75% Steinkohle und 91,25% Wasser zu.

Ein Formsand für Flußeisenguß besteht aus einem von jeder Beimengung von Kieselsäure, Kalk, Magnesia oder Holzkohle freien, innigen Gemenge von 24—30 Vol.-Tl. reinem, feuerfestem Ton, 1 Vol.-Tl. Zucker, 2 Vol.-Tl. Wasser und 0,15 Vol.-Tl. Paraffinöl. **(D. R. P. 32 581.)**

Form- oder Kernsand für Gießereizwecke besteht aus zirkonoxydhaltigen Stoffen, die allein oder in Mischung mit anderem geeignetem Material verwendet werden. **(D. R. P. 257 289.)**

Ein Formsand für flächenreichen Eisenguß besteht aus 9 Tl. gewöhnlichem feinen Sand und 1 Tl. blauem Ton. **(Polyt. Notzbl. 1851, 304.)**

Nach **A. P. 1 363 384** gießt man Metalle in Formen, die aus wasserfreiem Sand und einer nicht wässerigen Flüssigkeit hergestellt werden.

Um zu vermeiden, daß die Formen beim Gießen von Gold, Silber, Bronze oder anderen Metallen springen, setzt man dem Formmaterial Asbest oder Schamottemehl oder Holzkohlepulver zu. **(A. T. Salt, Brass World 1905, 111.)**

Für die Kernformerei der Eisengießereien legt man nach **Lödl, Seifens.-Ztg. 1920, 676 ff.** einen Wachszug ein, der beim Trocknen des Kernes ausschmilzt, so daß man den Docht herausziehen kann. Das Material für diese Zwecke soll sehr weich sein und muß daher bei kühler Witterung gezogen werden. Man verarbeitet z. B. für gelben Draht 30 Tl. hellen, bei 38—40° schmelzenden Paraffinpitsch und 40 Tl. des gleichen Produktes vom Schmelzpunkt 44—46° mit 5 Tl. Ceresin und 25 Tl. Wollfett.

Ein Modellpulver, das als Ersatz des teuren Lycopodiums dienen soll, erhält man durch inniges Vermischen von je 1000 Tl. Lindenholzkohlenpulver und Stärke, mit 50 Tl. entwässertem Calciumsulfat oder -carbonat und 100—150 Tl. Lycopodium. Das wasserfreie Salz nimmt das in der Stärke enthaltene Wasser auf und verhindert die Aufnahme zutretender Feuchtigkeit. Das Modellpulver entwickelt weniger Staub als Lycopodium und ist bei weitem nicht so feuergefährlich. **(D. R. P. 158 224.)**

An Stelle des teueren Lycopodiumpulvers verwendet man als Modellpulver Kohlenstaub, Kieselgur oder andere poröse Körper, deren Poren mit Harzen oder Ölen getränkt sind. Diese Formpulver sind wie das Lycopodium adhäsionsfrei gegen Wasser und feuchten Staub, schmelzen nicht bei höherer Temperatur und verbrennen beim Eingießen des flüssigen Metalles in die Sandform ohne Rückstand. **(D. R. P. 163 269 und 163 832.)**

Nach D. R. P. 191 157 benützt man als Formpuder an Stelle des teueren Lycopodiums und an Stelle des speziell für Eisengießereien verwendeten, in einer Lösung von schwefelsaurer Tonerde und dann in einer Lösung von Kernseife zur Bildung von fettsaurer Tonerde präparierten Korkpulvers, feinstes Holzkohlenpulver für sich allein oder unter Zusatz von Kieselgur, während man nach D. R. P. 183 499 ein Holzkohlenpulver verwendet, das man durch Tränken mit Fettsubstanzen gegen Wasseraufnahme schützt. Die Trennung der Form vom Modell kann auch dadurch bewirkt werden, daß man die Form dünn mit Petroleum überstreicht und dann feinsten Carbidstaub aufstreut; durch Zusammentreffen mit dem nassen Formsand wird Acetylen entwickelt, das eine scharfe Trennung ermöglicht.

Zur Herstellung von Formpuder und einem als Kernsandbindemittel geeigneten Klebsirup befreit man Natroncelluloseablauge von den die Klebkraft vermindernden anorganischen und durch Säuren zersetzbaren organischen Stoffen, die man nach der Trocknung als Formpuder verwendet, während die neutralisierte bzw. wieder alkalisch gemachte Lauge den Klebsirup darstellt. **(D. R. P. 311 294.)**

Der als Lycopodiumersatz im Handel befindliche sog. Lycopuder, der zum Einpudern von Gipsformen in der Metall- und Eisengießerei bestimmt ist und etwa 9% Asche enthält, be-

steht aus Kartoffelstärke mit etwa 0,3% Harz, Schellack oder einem Gemisch von Schellack und Kolophonium, die mit einem Azofarbstoff gefärbt sind. **(O. Anselmine und E. Gilg, Apotheker-Ztg. 28, 558.)**

90. Entkohlungs-, Desoxydations- und Flußmittel.

Zum Entkohlen von Eisen, Stahl, Chrom, Mangan, Nickel, Kobalt oder anderen kohlenstoffhaltigen Metallen behandelt man das Metall mit metallischem Natrium oder Barium, bei Gegenwart von Stickstoff und entfernt so den Kohlenstoff durch Abdestillieren des gleichzeitig gebildeten Cyanides. Das betreffende Metall wirkt hierbei als stickstoffbindender Katalyt, wodurch die Bildung von Alkalicyanid bewirkt wird. Das Eisen wird auf diese Weise zugleich nicht nur von seinen Silicatschlacken befreit, sondern es wird auch der Durchtritt größerer Mengen von inertem Stickstoffgas durch den Ofen vermieden. **(D. R. P. 285 465.)**

Zur Reinigung von Metallen und Metallegierungen setzt man den Schmelzen aus einem Teig von Holzkohlenpulver oder Papiermasse, Soda und Calciumphosphat gebildete Kugeln oder Stücke zu. **(D. R. P. 21 939.)**

Dichte Metallgüsse erhält man durch Zusatz eines Gemisches von Zink mit 2% Blei und 2% Wachs, das den Luftzutritt zum geschmolzenen Metall während des Gusses verhindert. **(D. R. P. 56 041.)**

Zur Reinigung der Oberflächen von schwer schmelzbaren Metallen oder Metallegierungen taucht man die Stangen oder Drähte z. B. einer Nickel-Chromlegierung in geschmolzenes 750 bis 850° heißes Alkalicyanid. **(D. R. P. 325 519.)**

Über die Verwendung des Aluminiums zur Reinigung von Metallschmelzen siehe die Angaben der Neuhauser Aluminiumfabrik in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 490.** Es genügen wenige tausendstel Prozent Aluminium, um Eisen, Stahl oder Kupfer im Schmelzfluß zu desoxydieren und dichte Güsse zu erzeugen; besonders Altmessing und Metallabfälle können auf diese Weise umgegossen werden, wobei man zu Produkten gelangt, die die vorzüglichen Eigenschaften der Aluminiumlegierungen besitzen.

Sauerstofffreie Legierungen erhält man nach **A. P. 1 363 382** dann, wenn man das Gut während des Schmelzens mit einer reduzierenden Schlacke bedeckt hält, die aus Alkalimangansilicaten besteht.

Über die Reinigung geschmolzenen Eisens mittels dampfförmiger Alkalimetalle, die man aus 30 Tl. Alkalicarbonat, 13 Tl. Kohle und etwa 5 Tl. Kreide direkt erzeugt, siehe **D.R.P. 62 801. (Vgl. D.R.P. 62 458.)**

Zur Reinigung von Metallen, Herstellung von Legierungen oder bei der Reduktion von Halogeniden behandelt man das Material mit geschmolzenem Natrium, das unter Gasdruck in dünnem Strahl von oben nach unten in das Innere der Masse hineingeschleudert wird. **(D. R. P. 154 692.)**

Zur Reinigung flüssiger Metalle mittels Calciums preßt man dieses, um sein plötzliches Verdampfen zu verhüten, in Spanform mit anderen ebenfalls zerkleinerten Metallen zu Briketts und fügt diese dem zu reinigenden Metall zu. **(D. R. P. 187 414.)**

Zur vollständigen Desoxydation von 100 kg breiförmigem Eisen- oder Stahlguß genügen auch, je nach der Qualität des Materiales, 15—50 g Magnesium, die man dem Guß in der Menge von 1,5—5 kg einer 1% Magnesium enthaltenden Vorlegierung zusetzt. **(D. R. P. 209 914.)**

Eine Entgasungs- und Desoxydierungslegierung für Eisen und Stahl erschmilzt man nach **E. P. 162 917** aus 90—95% Aluminium, 1,5—9,5% Magnesium, 0,005—2,75% Uran, 1—1,8% Eisen und 0,05—1,25% Ferrosilicium mit 0,01—5% Fluornatrium als Flußmittel.

Zur Herstellung von gesunden Metallgüssen verwendet man als Zusatz Zirkonmetall, das sich gegenüber dem als desoxydierendes Element bisher verwendeten Titan dadurch auszeichnet, daß es sich ohne große Abbrandverluste leichter im Metallfluß löst, den Metallbädern den Sauerstoff energischer entzieht und die Bearbeitbarkeit des Gusses in glühendem Zustande nicht hindert. Überdies sind diese Zirkongüsse fester und säurebeständiger als die Titangüsse. **(D. R. P. 231 002.)** Vgl. **[122]** u. **[403]**.

Zur wirksamen Entschwefelung und gleichzeitig zur Ersparnis teurer Siliciumverbindungen des Eisens setzt man ihm bei Herstellung silicierter Produkte (Eisen oder Stahl) im flüssigen Zustande Sand und Kalk in ähnlicher Weise zu, wie man Kohlenstoff einzuführen pflegt. **(D. R. P. 305 106.)**

Ein Verfahren der Metallschmelzenreinigung (Schwefel und Phosphor) durch Desoxydation mit Aluminiumcarbid ist in **D.R.P. 322 988** beschrieben.

Über die Zusammensetzung und Verwendung der praktisch erprobten Flußmittel für die Gießerei von Messing, Bronze, Kupfer, Nickel, Aluminium, Deutschsilber und Gekrätz berichtet **E. S. Sperry in Brass World 6, 239.**

Über die Anwendung von Borax, zumeist in Mischung mit Salmiak und Eisenspänen, und ferner von Cyankalium, dessen Wirkung auf seine Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenstoff zurückzuführen ist, beim Schmiedeprozeß siehe das Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 579.**

Geeignete Deckmassen für Blei-, Zinn- oder Zinkbäder bestehen nach D. R. P. 38 726 aus Emulsionen von Öl, Fett oder Harz mit Soda, Kochsalz, Salmiak oder kohlensaurem Ammon oder phosphorsauren Salzen.

Nach **A. P. 943 161** u. **943 639** verwendet man zu demselben Zweck Borsäureanhydrid oder streut Halogensalze auf das geschmolzene Metall zur Verhütung der Oxydation und der Verflüchtigung des Schmelzgutes.

Nach **E. S. Sperry, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 427,** verwendet man als Flußmittel in Gießereien in erster Linie: Für Aluminium Chlorzink, für Nickel eine Mischung von 3 Tl. gelöschtem Kalk und 1 Tl. Flußspat, für Kupfer gelbes Blutlaugensalz, außer den üblichen Desoxydationsmitteln wie Kupfer, Magnesium, Phosphor usw. Für neues Messing ist Kochsalz das beste Flußmittel, für Zink Salmiak, für Neusilber eine Mischung von Salpeter und Braunstein, für Messingrückstände, die viele fremde Bestandteile enthalten, Gips oder Kalk und Flußspat (ebenso auch für Alt-Neusilber). Für alle Metalle außer Aluminium empfiehlt sich eine Deckschicht von Holzkohle.

Ein gutes Flußmittel für die Reinigung von Zinn- oder Bleilegierungen besteht aus einer Mischung von 4 Tl. Salmiak, 2 Tl. Schwefel, 1 Tl. Harz und 1 Tl. Holzkohlenpulver. Das innige Gemenge wird vermahlen und auf das geschmolzene Metall gestreut. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 999.**)

Nach **D. R. P. 230 625** wird eine hitzebeständige Masse für Schmelz- und Lötzwecke an Stelle der bisher verwendeten Holzkohle hergestellt aus einem Gemisch von Asbest, Holzkohle, Alaunlösung und Gips. Man bringt die Masse in Formen und trocknet. Sie entwickelt an der Gebrauchsfläche, ohne zu glimmen, große Hitze, während die untere Seite kühl bleibt.

91. Metalle schweißen, Schweißbehelfe.

Autogene Metallbearbeitung. Von H. Richter. Hamburg 1917. — E. de Syo, Die Metalle, ihre Gewinnung und Eigenschaften. Zusammengestellt vornehmlich für Autogenschweißer. Halle 1914.

Unter Schweißen versteht man das Verbinden zweier Stücke des gleichen Metalles in erweichtem Zustande durch Druck. Die Arbeit wird auf dem Amboß oder durch Pressung ausgeführt. Die beiden Flächen des Metalles, die vereinigt werden sollen, müssen möglichst groß und sauber sein und gut aufeinander passen. Sie werden bis zum Erweichen erhitzt, mit Schweißpulver bestreut, und dann auf dem Amboß durch Hammerschläge zusammengeschweißt. Das Schweißpulver bildet mit dem durch das Erhitzen auf der Metallfläche entstandenen Oxyd leicht flüssige Schlacken, die beim Schweißen aus der Fuge in Tropfen herausgepreßt werden, deshalb wahrscheinlich auch der Ausdruck „schweißen". Die Schweißpulver müssen mit den Oxyden leicht schmelzbare Salze bilden und enthalten deshalb Kiesel-, Bor- und Phosphorsäure; sie bestehen aus Quarzsand, Glaspulver, Borsäure, gelbem Blutlaugensalz, Soda, Kochsalz, Natrium-Ammoniumphosphat (vor allem für Kupfer), Harz usw. in der vielfältigsten Zusammensetzung. Eigentlich schweißbar sind nur die verschiedenen Eisensorten, Stahl und Platin. Da Platin nicht oxydiert, braucht man zum Platinschweißen auch kein Schweißpulver, der Vorgang ist aber äußerst mühevoll. Durch das autogene Schweißverfahren nun ist es gelungen, auch andre Metalle: Kupfer, Blei, Nickel, Aluminium, Silber usw. zusammenzufügen. Mit Hilfe einer sehr heißen Flamme, die durch komprimierten Sauerstoff erzeugt wird, werden die Stücke bis zum Schmelzen erhitzt und in diesem Zustand vereinigt. Als brennbares Gas werden dabei Wasserstoff, Acetylen, Blaugas, Leucht-, Benzingas, Wassergas usw. benutzt. Auch elektrisch können Metalle geschweißt oder besser gesagt verschmolzen werden.

Als brennbares Gasgemisch für den autogenen Schweißprozeß eignet sich ein Gemenge von 75% Wasserstoff, 5% Kohlenwasserstoff und höchstens 10% Kohlenoxyd. Wenn die Oxydation des zu schweißenden Metalles vermieden werden soll, wählt man die Mengenverhältnisse der Gase im Verhältnis von 87 : 9 : 4. **(E. P. 158 633/1919.)**

Über das autogene Schweißen und seine Bedeutung für den Fabrikbetrieb siehe die Ausführungen von **F. Evers** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 559.**

Über den neuzeitlichen Stand der elektrischen Lichtbogenschweißverfahren, angewendet auf Guß-Schmiedeeisen und Stahl-(Straßenbahnschienen), Messing, Bronze, Kupfer, Edelmetalle, Aluminium und Kupfer unterrichtet eine Arbeit von **Schimpke** in **Metall 1919, 131.**

Nickel und nickelreiche Legierungen lassen sich nach **D. R. P. 347 107** autogen schweißen, wenn man ihnen mit steigendem Nickelgehalt steigende Mengen Mangan zulegiert.

Beim autogenen Schweißen von Zink und bei Verwendung von Zink als Lötmittel dient nach **D. R. P. 335 178** als Flußmittel geschmolzenes Alkalihydroxyd, dem man andere Salze wie Alkalien zusetzen kann.

Zum Verschweißen von feinen Magnesiumbändern verschlingt man die erwärmten Bandenden miteinander und drückt die Verbindungsstelle in der Wärme flach. **(D. R. P. 302 489.)**

92. Metalle löten, Literatur und Allgemeines.

Schlösser, E., Das Löten und die Bearbeitung der Metalle. 4. Aufl. Wien u. Leipzig 1916. — Wüst, F., Legier- und Lötkunst. Leipzig 1895. — Richter, C., Das Löten des Bleies. Wien 1896.

Über Versuche mit Lötmitteln siehe **Elektrotechn. Zeitschr. 1907, Nr. 35;** über Hartlote für Messing berichtet **R. Schwickus** in **Dingl. Journ. 293, 64.**

Zur Kenntnis der Metallote siehe auch die ausführliche Arbeit von **L. Sterner-Rainer** in **Z. f. Metallkunde 1921, 368.**

Über die Technik des Lötens siehe **Elektrochem. Zeitschr. 22, 95, 136, 166, 207** u. **236.**

Die Ausbildung des Schoopschen Metallspritzverfahrens zur Lötmethode beschreibt **W. Kasperowicz** in **Chem.-Ztg. 1918, 20.**

Ein Verfahren zur elektrischen Lötung von großflächigen Metallgegenständen bei kleiner Lötfläche unter Benutzung der durch den Stromübergang entwickelten Wärme ist in **D. R. P. 159 718** beschrieben.

Zum elektrischen Löten und Schweißen von Legierungen, die sich wie Chromnickel bei höherer Temperatur leicht oxydieren, verwendet man eine Aluminiumelektrode, die oxydiert wird und so die Oxydation des Lötmetalles verhindert. **(D. R. P. 322 314.)**

Über die beim Löten dann auftretende Legierungsbrüchigkeit der Metalle, wenn das zu lötende Metall, z. B. Eisen, mit dem flüssigen Lote, z. B. Kupfer oder Zink, eine sehr spröde Legierung bildet, siehe **C. Diegel, Verein z. Beförd. d. Gewerb.-Fleiß. 1912, 263.**

Die Vereinigung von Metallstücken mittels eines an ihren Berührungsflächen eingeschmolzenen Metalls oder einer Legierung bezeichnet man als Löten. Die Legierung (auch leichtflüssige einheitliche Metalle finden Verwendung) muß den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als die zu verlötenden Metalle. Man unterscheidet die bei höherer Temperatur schmelzenden Hartlote von den leichtflüssigen Schnelloten, die in erster Linie aus Zinnlegierungen bestehen. Um ein festes Haften des Lotes zu bewirken, müssen die Lötstellen rein und vor allem oxydfrei sein, man beizt sie daher direkt vor dem eigentlichen Lötvorgang mit Säuren oder Lösungsmitteln, die als Lötwasser, Lötpulver oder Lötfette bekannt sind; letztere bestehen aus Fettstoffen und Flußmitteln. Die Zusammensetzung dieser Lötmittel hängt von der Natur der zu lötenden Metalle und ihren Verunreinigungen ab. Man unterscheidet luftabschließende, lösende, ätzende und reduzierende Präparate. Die luftabschließenden Lötmittel: Ton und Lehm werden benutzt, um während des Lötvorganges Oxydation der Lötstellen zu verhindern. Die lösenden Mittel entfernen vorhandene Oxyde. Solche lösende Mittel sind Borax und Borsäure für Metalloxyde; Glassand, Glasgalle, Quarzsand, Wasserglas vor allem für Eisen; Phosphorsalz (saures Natrium-Ammoniumphosphat) und Ammoniumphosphat hauptsächlich für Kupfer, auch Messing, Zink, Zinn usw.; Kryolith mit Phosphorsäure zusammen für Kupfer und Bronze. Für Kupfer wird auch Alaun, für Zinn Öl benützt. Die ätzwirkenden Lötmittel entfernen nicht nur die Oxyde und Metallverbindungen, sondern ätzen das Metall auch an. Salzsäure wird bei Zink und Eisen verwendet, Zinkchlorid, Ammoniumchlorid und Zinkammoniumchlorid für Eisen, Stahl, Zink, Kupfer, Messing. Reduzierend wirken Cyankalium, Harze und Terpentin, meist in Verbindung mit Salmiak und auch Salmiak allein.

Als Lote verwendet man entweder mit den zu lötenden Körpern gleichartige Metalle und Legierungen oder ungleichartige. Die gleichartigen Lote haben den Vorzug, daß man die Lötstelle unsichtbar machen kann, sind aber recht schwierig zu verwenden, wenn das Metall eine hohe Schmelztemperatur hat.

Nach der Schmelztemperatur teilt man die Lote in Weich- oder Schnellote und Hartlote ein. Schnellote sind entweder reines Zinn oder Legierungen aus Zinn und Blei in den verschiedensten Mengenverhältnissen, oft auch mit Zusatz von Wismut. Sie werden hauptsächlich vom Klempner zum Löten von Weißblech, Zink, Messing usw. benutzt und enthalten meist mehr Blei als Zinn, da das Blei billiger ist. Jedoch ändern sich natürlich nach der Zusammensetzung der Legierung die Schmelzpunkte, was beim Löten von Gegenständen, die eine gewisse Wärme ertragen müssen, von Wichtigkeit sein kann.

Es schmelzen Legierungen aus:

10	Tl.	Zinn	und	20	Tl.	Blei bei	240° C
10	,,	,,	,,	15	,,	,, ,,	223°
10	,,	,,	,,	10	,,	,, ,,	200°
10	,,	,,	,,	4	,,	,, ,,	190°

Die Herstellung von Schmelzkegeln von konstantem Volumen, die zur raschen Ermittlung der Zusammensetzung z. B. von Weichlot dienen, in einem besonderen Schmelztiegel mit drehbar angeordnetem messerartigem Deckel ist in **D.R.P. 265 450** beschrieben.

Durch Zusatz von Wismut können die Schmelzpunkte dieser Legierungen beträchtlich herabgesetzt werden. So schmilzt z. B. das Rose-Metall, bestehend aus 416 Tl. Wismut, 207 Tl. Blei, 118 Tl. Zinn, bei 93,75°, **[316]**. Reines Zinn wird als Lot verwendet, zum Löten von Gegenständen, die widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse sein müssen.

Die Hartlote sind sehr verschieden zusammengesetzt und richten sich nach Farbe und Art möglichst nach dem zu lötenden Metall. Unter Kupferloten versteht man reines Kupfer (zum Löten von Guß-, Schmiedeeisen und Stahl), Kupferbleilegierungen, deren Schmelzpunkt um so tiefer und deren Aussehen um so heller ist, je mehr Blei sie enthalten (für Bronze und Kupfer), und Kupferamalgam. Messingschlaglot wird am meisten benutzt zum Löten von Messing, Kupfer, Bronze, Stahl, Eisen. Es ist eine Kupfer Zinklegierung mit höchstens 34% Zink, damit sie nicht zu spröde wird, meistens aber ist ein Teil des Zinks durch Zinn ersetzt, um das Lot leichter schmelzbar zu machen. Zum Löten von Neusilber und Argentan, sowie von anderen sehr streng-

flüssigen Metallen und Legierungen nimmt man Argentanlot. Dieses ist bei hohem Zinkgehalt leichter, bei hohem Nickelgehalt schwerer schmelzbar und sehr fest (Stahllot). Eine leichtflüssige Zusammensetzung ist etwa: 4,5 Tl. Kupfer, 7,0 Tl. Zink, 1 Tl. Nickel; eine strengflüssige: 38 Tl. Kupfer, 50 Tl. Zink, 12 Tl. Nickel. Silberlote sind sehr zäh und fest und können deshalb überall dort verwandt werden, wo es auf große Widerstandsfähigkeit ankommt.. Sie bestehen aus Silber, Kupfer, Zink und oft etwas Zinn zur Herabsetzung der Schmelztemperatur. Goldlote zum Löten von Gold und Platin, vor allem auch für Emailwaren, sind Legierungen aus Gold und Silber oder Gold, Silber und Kupfer, manchmal mit einem geringen Zinkzusatz. Große Schwierigkeit hat das Löten von Aluminium gemacht, vor allem wegen der großen Oxydationsfähigkeit des Metalles und der Unmöglichkeit das Oxyd mit den gewöhnlichen Lötmitteln zu lösen.

Die Lote werden in Form von Blechschnitzeln, Feilspänen oder Paillen oder auch als Körner oder Granalien benutzt. Die Granulierung geschieht meist dadurch, daß man das geschmolzene Metall in dünnem Strahl in Wasser fließen läßt.

Der eigentliche Lötvorgang spielt sich beim Schnellöten so ab, daß mit dem erhitzten Lötkolben von dem Lote etwas abgeschmolzen und auf die vorher mit Lötmittel gereinigte Metallfläche aufgetragen wird. Der Lötkolben, von verschiedener Form, besteht meist aus Kupfer, das an der Spitze verzinnt ist, beim Aluminiumlöten aus Aluminium, Nickel oder Eisen. Der Kolben wird auf einer Lampe oder in einem Ofen mit Spiritus, Gas, Petroleum, Koksfeuer usw. erhitzt. Beim Löten mit Hartlot muß man nicht nur das Lot schmelzen, sondern auch den Gegenstand erhitzen. Es wird also das Lot und das Lötmittel auf die zu lötende Stelle gebracht und dann dieser ganze Teil des Gegenstandes erhitzt, und zwar durch eine Flamme, deren Temperatur durch Luftzufuhr (Lötrohr, Blasebalg oder Gebläse) erhöht wird. Man hat zu diesem Zwecke die verschiedensten Lötapparate konstruiert mit Gas, Benzin, Spiritus, Petroleum, Acetylen usw. als Brennmaterial. Zum Einblasen, zur Erhöhung der Temperatur der Flamme benutzt man außer Luft auch Sauerstoff und Wasserstoff; neuerdings verwendet man auch elektrische Lötapparate. (Vgl. **F. M. Feldhaus, Chem.-Ztg. 34, 1133.**)

Über das Tauchlötverfahren, wie es speziell im Fahrradbau häufig Anwendung findet, siehe **Techn. Rundsch. 1911, 290.**

Nach **D. R. P. 265 744** bringt man die Lötmasse zur Ausübung eines besonderen Lötverfahrens auf ein verbrennbares Gewebe (oder auf Papier), das mit Kohlenwasserstoffen und chemischen Verbindungen imprägniert oder bestrichen ist, und entzündet das Gewebe sodann.

93. Löt- und Flußmittel. Lötwasser, Lötfett.

Flußmittel sind im vorliegenden Falle (vgl. [90]) nichtmetallische Stoffe, die dem geschmolzenen Metall als Schutz gegen Oxydation und weiter als Lösungsmittel für das sich beim Schmelzen bildende Oxyd dienen. Zu diesem Zweck eignen sich am besten für Zinn Talg, für Blei Lötwasser, für Zink Salmiak und für Blei- und Zinnlegierungen Harz.

In **Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 279** gibt **C. Kayser** eingehende Anleitungen zum Löten verschiedener Metalle mit Chlorzink als Lötmittel.

F. Scheefer schlägt in **Dingl. Journ. 157, 315** vor, der zum Löten verwendeten Chlorzinklösung Stärkemehl zuzusetzen, um sie kleisterartig zu verdicken und dadurch, ohne den Lötvorgang irgendwie zu beeinflussen, einen geeigneten Auftrag der Masse zu ermöglichen.

Über die Angreifbarkeit des Kupfers durch die Lötmittel (Salzsäure, Zinkchlorid und Salmiak) siehe die Arbeit von **V. Samter** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 729** und die Angaben von **A. Lippmann**, ebd. **1911, 2042,** denen zufolge die Salmiaklösung unter den Lötmitteln jenes Reagens ist, das das zu lötende Metall am ungünstigsten beeinflußt. Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, daß beim Löten von Kabelenden der auch bei sorgfältiger Arbeit nicht vermeidbare Eintritt der Lösung in das Innere des Drahtbundes schon nach kurzer Zeit zur Bildung dicker, hellgrüner Kupfersalzschichten führt, und zwar vermöge der Fähigkeit der Ammoniumsalze, mit Kupfer komplexe Verbindungen einzugehen. Die Chlorzinkpräparate verdienen daher, da sie bei demselben Versuch keine derartige Wirkung zeigten, den Salmiakpräparaten gegenüber stets den Vorzug.

In **Werkstattechnik 1908, 383** findet sich eine Zusammenstellung über neue Lote und Lötmittel. Die Herstellung dieser Lötpräparate wird heute im Gegensatz zu früheren Zeiten, wo sich jeder Arbeiter sein Lot oder Lötmittel selber herstellte, in besonderen Betrieben vorgenommen. Neben dem „Tinol" wird auch das „Fludor" als Lötmittel empfohlen, obwohl es wegen seines Gehaltes von 28,6% Chlorzink Rückstände auf den Lötstellen bildet.

Zur Herstellung von säurefreiem Lötwasser wird Salzsäure mit Zinkabfällen im Überschuß versetzt, die klare Lösung abgegossen, mit Wasser verdünnt und filtriert; schließlich setzt man soviel Ammoniak zu, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist. Oder man löst 60 Tl. Chlorzink und 6 Tl. Ammoniumchlorid in 34 Tl. Wasser. (**R. König, Seifens.-Ztg. 41, 1116.**)

Zur Herstellung einer Löt- und Verzinnungspaste dampft man eine mit Zink gesättigte Salzsäurelösung ein, filtriert, dampft nach Zusatz einer filtrierten Salmiaklösung zur Trockne und fügt eine Lösung von Zink und Salmiak in Salzsäure zu. (**Norw. P. 32 526.**)

Zum Löten von Weißblech, Eisen, Kupfer und Messing können als Flußmittel Salmiak, Chlorzink oder Harz verwendet werden, doch ist beim Löten von sehr dünnem Zinkdraht die

ätzende Wirkung des Chlorzinks ebenso zu berücksichtigen wie seine Giftwirkung beim Verlöten von Nahrungsmittelkonservendosen. Nach **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 201** wird als Lot für Konservenbüchsen ein Gemenge von 1 Tl. Glycerin u. 1 Tl. Milchsäure in 8 Tl. Wasser verwendet. Für Zinn, Kupfer, Messing und Zink, nicht aber für Eisen, eignet sich das, Kupfer oder Messing nicht schwärzende Ammoniumphosphat, während Milchsäure und milchsaures Ammoniak diese Metalle zwar schwärzen, sonst aber vor dem Chlorzink den Vorzug haben, nicht giftig und nicht ätzend zu sein. Harzpulver oder eine alkoholische Harzlösung eignet sich als vorzügliches Flußmittel bei langsamen Lötarbeiten, hinterläßt jedoch einen klebrigen Rückstand, Citronensäure wirkt ähnlich wie phosphorsaures Ammon, Salmiak ist nicht giftig, schwärzt Kupfer oder Messing nicht, vereinigt sich jedoch mit dem Zink zu Zinkammoniumchlorid und wirkt dadurch korrodierend auf die Metalle ein. (**W. Arthur**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 208.**)

Über Phosphorsäure als Lötmittel für Metalle, die durch die Dämpfe der üblichen Chlorzink-Salmiakgemenge angegriffen werden, siehe **Müller, Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 322.** Die Gegenstände werden entweder in die Säurelösung eingetaucht oder mit ihr überstrichen und dann in das geschmolzene Weichlot eingesenkt. Die Phosphorsäurelösung wurde damals bereitet durch Lösung des Phosphors in Salpetersäure, Eindampfen bis zur Sirupkonsistenz und Verdünnung mit ein bis zwei Raumteilen Alkohol von 80%.

A. Müller empfiehlt in **Dingl. Journ. 139, 463** die Verwendung dieser alkoholischen Phosphorsäurelösung als Lötmittel für Weichlot in allen den Fällen, in denen das Lötsalz (Chlorzink und Salmiak oder Salzsäure) der Dämpfe wegen nicht anwendbar ist. Eine vorhergehende Reinigung der gelöteten Metallteile soll bei diesem Verfahren nicht nötig sein.

Das bessere Haften von Blei, Zinn oder Zink auf anderen Metallen läßt sich nach **D. R. P. 27 158** erzielen, wenn man die geschmolzenen Metalle mit Salmiak, Arsen, Phosphor und Borax mischt.

Über das Cyankalium als Lötmittel und seine Vorzüge siehe **A. Vogel, Dingl. Journ. 159, 298.** Es soll sich besonders zur Vereinigung von Lötstellen eignen, die sich schwer reinigen lassen und wird zweckmäßig bei sehr harten Lötungen im Gemenge mit Borax verwendet. Im Gegensatz zum Chlorzink entwickelt es keine oxydierenden die Werkzeuge angreifenden Dämpfe. Allerdings stehen diesen Vorzügen als schwer wiegende Nachteile die Giftigkeit und Hygroskopizität des Cyankaliums gegenüber.

Als Lötmittel empfiehlt **G. de Voldere** in **Zeitschr. f. angew. Chemie 1909, 2427** das Chlorür des Zinks und Ammoniums von der Formel $Zn \cdot NH_3 \cdot Cl_2$. Zu seiner Herstellung löst man 883 g wasserfreies Zinkchlorid in Wasser, setzt allmählich 650 ccm reines Ammoniak von 22° Bé hinzu und erhitzt die milchige Masse, bis sie durchsichtig wird. In diesem Augenblick kann man, da ein Verspritzen der Masse nicht mehr zu befürchten ist, zum Kochen erhitzen und kocht nun so lange, bis ein Tropfen der Masse auf einer Glasplatte erstarrt, auch bei längerem Zuwarten sich nicht trübt. Dann gießt man die Schmelze aus der Höhe von 4—5 ccm in eine Zinkschachtel und bewahrt diese an trockenem Orte auf. Zur Verwendung klopft man sie aus der Schachtel heraus oder schmilzt sie und trägt die Beize mit einer harten Bürste auf die zu lötenden Teile des Metalles auf.

Zum Löten von Zink, Kupfer oder Messing überträgt man das Lot mit einem Lötkolben, dessen Lötbahn mit Chlorblei in Berührung gebracht ist. Letzteres dient auch als vermittelndes Agens beim Überziehen von Metallen mit Zinn, Zink oder Blei in der Weise, daß man das zu überziehende Metall nacheinander in Chlorblei und die Überzugsschmelze eintaucht. (**D. R. P. 26 239.**)

Zur Herstellung eines Lötsirups bereitet man nach **W. Ackermann, Elektrochem. Zeitschr. 1912, 57** Gemenge von Borsäure und Alkali, die Borsäure im Überschuß enthalten. So erstarrt z. B. ein Gemisch, das 1 Tl. Na_2O auf 3, 4 oder 5 Tl. B_2O_3 enthält, beim Kochen mit etwas Wasser nach dem Erkalten nicht breiig, sondern bildet einen dicken klebrigen Sirup, der lange Zeit haltbar ist und auf den Lötstellen fest haftet. Für höher schmelzende Metalle, z. B. Eisen, verwendet man auf 1 Äqu. Na_2O 8 Äqu. B_2O_3.

Über die Verwendung von Borfluorkalium als Flußmittel bei Lötungen siehe das Referat über eine Arbeit von **F. Stolba** in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1876, 213.**

Als Lötmittel für Eisen kann statt Borax mit Vorteil ein Gemenge von Kryolith und Chlorbarium verwendet werden. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1367.**)

Als Boraxersatz für Lötzwecke kam während des Krieges gepulvertes Natronwasserglas in den Handel.

Ein hervorragendes Hartlötflußmittel ist das sog. Borsäurewasserglas, das man als klaren Sirup von wasserglasartiger Beschaffenheit durch Erwärmen von 3 Tl. krystallisiertem, gepulvertem Borax (10 aq) und 1 Tl. Borsäure erhält. (**W. Ackermann, Chem.-Ztg. 39, 225.**)

Zur Herstellung eines flüssigen säurefreien Lötöles verreibt man 100 g Salmiak nach **Techn. Rundsch. 1912, 114** mit 900 g entsäuertem Mineralöl; das Präparat muß vor dem Gebrauch gut umgeschüttelt werden. Vgl. **Dingl. Journ. 149, 156**: Lötharz aus Kolophonium und Salmiak.

Ein Lotbindemittel, das elektrisch isolierend und desoxydierend wirkt, erhält man durch Mischen von Acetaten mit dem Gemenge einer breiigen alkoholischen Kolophoniumlösung und einer Benzol-Fettlösung. (**D. R. P. 347 257.**)

Eine Lötsalbe zum Löten unedler Metalle mittels Zinns besteht nach **D. R. P. 132 078** aus einem bei 75° geschmolzenen Gemenge von 100 g Vaselin mit 25 g Salmiak.

Zur Herstellung eines Lötfettes verseift man 50 Tl. Wollfettsäure mit 3 Tl. Zinkoxyd durch längeres, nicht zu starkes Erhitzen bis zur vollständigen Lösung des letzteren. **(R. König, Seifens.-Ztg. 41, 1116.)**

94. Weichlote.

Zahlreiche Vorschriften zur Herstellung von Loten bringt **G. Strahl** in der **Elektrochem. Zeitschr. 1912, 174.**

Man unterscheidet Lote, die zur Bindung zweier Metallstücke dienen, von solchen, die kittartig eine unterbrochene Verbindung ausfüllen sollen. In letzterem Falle genügt eine Bleilegierung mit 25% Zinngehalt. Wenn bedeutende Festigkeit erwünscht ist, wird nach Angaben von **M. L. Lißberger** eine Legierung von 46% Zinn, 54% Blei und 0,25—0,5% Antimon als Lötmittel verwendet. Zum Hartlöten dient eine Legierung von 80% Kupfer und 20% Zink. Bei dieser bloßen Ausfüllung der Trennungsstellen kann man deshalb eine minderwertige Legierung nehmen, da das Lötmaterial in diesem Falle keine stärkere Festigkeitsbeanspruchung zu erfüllen hat. — Man kann aber auch dadurch viel Zinn sparen, daß man tiefe Tauchbäder verwendet (wegen der Schichtenbildung im geschmolzenen Lot), ferner die Oxydation hintanhält, Überhitzung vermeidet und die Oxyde sorgfältig sammelt und aufarbeitet. Jedenfalls soll in Zeiten der Zinnknappheit kein Lot mehr als 46% Zinn enthalten, besonders nicht bei Gegenwart von 0,25—0,50% Antimon. **(Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 757 u. IV, 457.)**

Über die Herstellung von Weichlot siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 415.** Das gewöhnliche Klempnerlot besteht in der Regel aus 2 Tl. Zinn und 1 Tl. Blei. Es besitzt den niedrigsten Schmelzpunkt und wird entweder aus neuem Metall oder aus Altmetall hergestellt. In ersterem Falle schmilzt man zuerst das Zinn, fügt dann das Blei zu, bedeckt die Oberfläche mit Harz, rührt kräftig durch, schäumt ab und gießt in Formen. Zur Erzielung einer völlig glatten reinen Oberfläche ist die durch Erfahrung festzustellende Temperatur von großer Bedeutung, da bei zu heißem Gießen die Oberfläche rauh wird; aus demselben Grunde müssen die Formen auch gekühlt werden. Bei der Herstellung von Weichlot aus Altmetall verwendet man in erster Linie alte Blei- und Zinnrohre und einen Zuschlag, der aus 1,8 % Salmiak, 0,9 % Schwefel und je 0,4 % Harz und Holzkohlenpulver besteht. Man schäumt ab und gießt in Formen, wenn die Oberfläche rein und hell erscheint. Durch Zusatz von 1 Tl. Wismut auf 1—5 Tl. Weichlot kann man den Schmelzpunkt der Legierung herabsetzen, doch wird sie durch diesen Zusatz leicht brüchig. Ein geeignetes Weichlot für Weißblech, Zink, Messing und Blei besteht aus 17 Tl. Zinn und 10 Tl. Blei. Es schmelzen Weichlote, die Zinn und Blei im Verhältnis von 1 : 2 enthalten, bei 240°, in den Verhältnissen 1 : 1,5 bei 223°, 1 : 1 bei 200° und 1 : 0,4 bei 190°. Verschmilzt man Zinn, Blei und Wismut, so erhält man in den Verhältnissen von 4 : 4 : 1 eine Legierung, die bei 160° schmilzt, die Legierung 3 : 3 : 1 schmilzt bei 155°, 2 : 2 : 1 bei 145° und 1 : 1 : 1 bei 125°. Es ist übrigens ein Beweis für den hohen Zinngehalt und daher auch für die Güte des Lötzinnes, wenn es eine krystallinische Struktur und an der Oberfläche eisblumenartige Krystalle zeigt, da diese sog. „Blumen" in stark bleihaltigem Weißlot nicht auftreten. Zinnlot, das 30% Blei enthält, wird übrigens wesentlich stärker von Essig angegriffen als 10proz. Lot.

Das aus Blei- und Zinnaltmetall bereitete Lötzinn soll nicht mehr als 0,005% Zink, 0,03% Aluminium, 2,0% Antimon, 0,15 % Kupfer, 0,03 % Arsen, 1,0 % Wismut und 0,1 % Cadmium enthalten. Zur Entfernung von Zink und Aluminium setzt man der Schmelze Schwefel und Kolophonium zu, Antimon verdampft man im Flammofen, das besonders schädliche Kupfer beseitigt man durch Einrühren von etwas Salmiak in die Schmelze oder durch ihr Auspolen mit Holz. Über die Kunstgriffe beim Gießen der Stangen siehe **Stahl u. Eisen 1916, 1233.** — Die Bereitung dünner Stäbchen aus Zinn, Zink, aber auch aus Schwefel und anderen schmelzbaren Substanzen durch Hochsaugen des geschmolzenen Stoffes in engen Glasröhren beschreibt **A. Lipowitz** in **Dingl. Journ. 156, 453.**

Zur Gewinnung von Lötzinn aus dem durch Weißblechentzinnung erhaltenen eisenhaltigen Zinn schmilzt man es mit Blei zusammen und erhält eine zu Boden sinkende Blei-Zinnlegierung, auf der das Eisen schwimmt. Zur Ausbringung des Zinns aus dem Schaum erhitzt man ihn auf Holzkohle, wobei Blei und Zinn durch die Kohle durchsickern und das Eisen in ungeschmolzenem Zustande zurückbleibt. **(J. C. Taliaferro,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1746.)**

Für die Temperaturbereiche 212—253°, 237—267°, 235—368° empfiehlt **Ch. W. Hill** als Lotlegierungen Blei-Cadmium-Zinnschmelzen in den Mengenverhältnissen 84,4 : 7,6 : 5,0; 90,6 : 7,9 : 1,5; 87,5 : 7,5 : 5,0. **(Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 582.)**

Eine Bleilegierung mit 8—9% Cadmium vermag das gewöhnliche Bleizinnlot zu ersetzen, wenn man mit einem aus 11% Kochsalz, 14% Kaliumchlorid, 65% Zinkchlorid und 10% Salmiak bestehenden Flußmittel arbeitet und das zu lötende Metall, z. B. Kupfer, vor dem Löten erhitzt, was allerdings häufig zu Oxydationen führt. Durch Zusatz von Zink zu einer derartigen Blei-Cadmiumlegierung wurden Lote mit größerem Anwendungsbereich erzeugt. **(Ch. W. Hill, Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 848.)**

Zur Herstellung eines Weichlotes verschmilzt man 50 Tl. Zinn, 25 Tl. Blei und 25 Tl. Cadmium mit Salmiak als Flußmittel. Das Lot schmilzt bei 144,5°, ist sehr fest und eignet sich besonders zum Löten von Britanniametall, Hartblei und sonstigen leicht schmelzbaren Legierungen. (Chem.-Ztg. Rep. 1909, 480.)

Um Zinn zu ersparen soll man nach **A. P. 1 059 982** ein Gemenge von 41,5% Zinn, 56,5% Blei, 2% Antimon und 0,02% Phosphor als Weichlot verwenden.

Ein Blei-Antimon-Zinnlot enthält nach **D. R. P. 137 897** 0,1—14% Antimon und bis zu 45% Zinn. Nach **Zusatz 143 811** werden der Legierung noch von 0,05 bis 0,15% Zink beigegeben, um sie in geschmolzenem Zustande länger weich und streichfähig zu erhalten, und nach dem Erstarren ihre Härte zu erhöhen.

Eine Lötlegierung besteht nach **D. R. P. 328 668** aus Natrium und Weichmetallen wie Blei oder Zinn.

Nach **A. P. 1 357 297** enthält ein Lot 26 Tl. Blei, 20 Tl. Zinn, 1 Tl. Salmiak, 2 Tl. Borax und 5 Tl. Quecksilber.

Ein Weichlot wird nach **D. R. P. 146 810** hergestellt durch Verreiben eines feingepulverten Weichlötmetalles mit Chlorzink oder Salmiak als Desoxydationsmittel und mit Cellulose als rückstandslos verbrennendes Bindemittel. Die Masse wird als streichbarer Brei aufgetragen.

Eine Weichlotpaste wird nach **Ö. P. Anmeldung 6281/06** hergestellt durch Verschmelzen von Zinn und Blei ev. unter Zusatz von Antimon, Wismut und Cadmium. Die Schmelze wird im Vakuum pulverisiert und das Metallpulver mit Milchsäure und Glycerin zu einer Paste verknetet.

Zum haltbaren Löten feinerer Arbeiten besonders für elektrotechnische Zwecke eignen sich die gewöhnlichen Methoden des Aufstreichens von Chlorzink oder Chlorzinkammoniumlösung nicht, da die Lötstellen mit der Zeit schadhaft werden. Man bedient sich zu diesen Arbeiten in erster Linie der Lötstange, die mit oder ohne Zusatz von Salmiak aus einem verschmolzenen, in Formen gegossenen Gemenge von Harz- und Zinnkörperchen besteht, oder der im Handel unter der Bezeichnung „Tinol" befindlichen Lötmasse, die aus zerstäubtem Metallmehl, Chlorammonium und Glycerin zusammengesetzt ist und die den Vorteil hat, daß man sie ihrer breiartigen Form wegen auch in schwer zugängliche Stellen der zu lötenden Objekte einführen kann. Die chemische Wirkungsweise dieses Lötmittels ist in **Techn. Rundsch. 1906, 251** beschrieben. Nähere Beschreibung des Lötverfahrens im **Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl.1909, 15.**

95. Hartlote.

Das sog. harte Löten unterscheidet sich vom Weichlöten (d. i. die Verbindung zweier Metallstücke mittels einer leichtschmelzenden Legierung) durch die Anwendung hochschmelzender Metalle oder Metallegierungen von ähnlicher Art wie das zu lötende Stück. Die Art des Lotes, das bei diesem Verfahren naturgemäß eine bedeutend festere Verbindung der Stücke bewirkt als dies beim Weichlöten der Fall ist, richtet sich nicht nur nach der Art der zu verbindenden Stücke, sondern auch nach dem Verwendungszweck und nach dem Grade der Beanspruchung, der das Lötstück ausgesetzt ist. Man unterscheidet vorzugsweise das gelbe strengflüssige von dem halbweißen oder weißen leichtflüssigen Hartlot.

Zum Löten werden die mechanisch blank gearbeiteten Stoßstellen vereinigt und mit einer Schicht von gebranntem Borax bedeckt, worauf man unter Verwendung des Hartlotes über glühenden Kohlen bis zum Schmelzen und Einfließen des Lotes zwischen die Stoßstellen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die harte Kruste abgeschlagen und die Lötstelle mechanisch geglättet.

Ein für die meisten Zwecke des Lötens von starkem Messingblech, Kupfer, Eisen und Stahl genügendes Schlaglot erhält man nach **C. Appelbaum, Dingl. Journ. 153, 421,** vgl. **Jhg. 1850, II, 188** durch Zusammenschmelzen von 85,42 Tl. Messing und 13,58 Tl. Zink. Die Mengenverhältnisse schwanken je nach dem zu lötenden Material. So verwendet man z. B. als mittelflüssige Legierung eine Schmelze von 5 Tl. Messing und 2—5 Tl. Zink, während ein strengflüssiges Lot (für Eisen, Stahl, Kupfer und Messing) aus 7 Tl. Messing und 1 Tl. Zink besteht und ein sehr leichtflüssiges Hartlot die Zusammensetzung 20 Tl. Messing, 1 Tl. Zink und 4 Tl. Zinn besitzt. Mit Schnellot bezeichnet man eine Legierung aus gleichen Tl. Messing und Zink, doch werden feinere Messingarbeiten meistens mit Silberlot, bestehend aus 4 Tl. Silber und 1 Tl. Kupfer, verlötet. **(Ind.-Blätter 1854, Nr. 12.)**

Oder man verschmilzt 4 Tl. Zinn und 6 Tl. Wismut, trägt in den heißen Metallfluß rasch 18 Tl. Zink ein, setzt nach erfolgtem Zusammenschmelzen 72 Tl. Kupfer zu und granuliert die Schlaglotlegierung nach dem Klarschmelzen unter Umrühren mit einem Stahldrahte durch Eingießen in Wasser. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 758.)**

Eine Schlaglotpaste besteht nach **Norw. P. 33 350** aus 400 Tl. Borsäure, 200 Tl. Bicarbonat, 388 Tl. Mineralöl und je 6 Tl. Lithium und Quarz.

Ein geschmeidiges Lot, besonders für Instrumentenmacher, liefert die Legierung aus 78,26 Tl. Messing, 17,41 Tl. Zink und 4,44 Tl. Silber. Als Flußmittel dient Borax mit 2% Glasgalle. **(D. Ind.-Ztg. 1863.)**

Ein sehr gutes Lot für starkes Messingblech, Kupfer, Eisen und Stahl erhält man durch Verschmelzen von 85,42 Tl. Messing mit 13,58 Tl. Zink; für Gürtler, Klempner und Mechaniker geeignet ist die Legierung von 81,12 Tl. Messing und 18,88 Tl. Zink; für Lötstücke, die nach dem Löten anhaltend gehämmert oder gezogen werden sollen, dient eine Komposition aus 78,26 Tl. Messing, 17,41 Tl. Zink und 4,33 Tl. Silber. **(Dingl. Journ. 153, 421.)**

Zum Löten bedient man sich nach **F. P. 454 776** einer Legierung nicht oxydierbarer Metalle, z. B. Aluminium vom Schmelzpunkt 700° und Cadmium vom Siedepunkt 770°.

Zum Hartlöten soll man nach **D. R. P. 125 684** mit größerem Erfolge als Borax seine Bestandteile, nämlich Borsäure und metallisches Natrium, verwenden.

Zur Herstellung eines Lötmetalles schmilzt man nach **D. R. P. 56 241** 0,5 kg Kupfer, verrührt in der Schmelze 7 kg Antimon, wobei die Schmelztemperatur allmählich erniedrigt wird, vermischt mit 24,5 kg Zinn und 68 kg Blei und gießt in Formen.

Zum Löten des Rotkupfers verwendet man nach **Dingl. Journ. 134, 394** eine Legierung von 100 Tl. Kupfer und 20 Tl. Blei, die man unter Zuhilfenahme von Weinstein herstellt und in Stabform gießt.

Zum Hartlöten von Petroleumpreßlichtbrennern aus Messing wird z. B. vorteilhaft nach **Techn. Rundsch. 1912, 669** ein Silberlot benützt, das man erhält, wenn man 52 Tl. Zink möglichst ohne Überhitzung im Graphittiegel schmilzt, 42 Tl. mit 30% Salmiak versetztes fein gekörntes Kupfer zusetzt und schließlich 6 Tl. Silberblech einführt, wobei man mit einem Holzstab gut durchrührt. Zum Körnen des Lotes gießt man die Masse unter stetigem Rühren mit einem Reisigbesen in dünnem Strahl in kaltes Wasser. Als Flußmittel dient ein Gemenge von Borax mit 2% feinster Glasgalle.

Eine Vorschrift zum Löten von Messingdraht mit Borsäure als Flußmittel findet sich in **Zentralbl. f. Hütt.- u. Walzw. 23, 607.**

Über die Herstellung des pulverförmigen oder granulierten Messinglotes aus einer zinkreichen Legierung, die niedriger schmilzt als das zu lötende Metall, siehe **Metal Ind. 17, 27.**

Eine genaue Beschreibung des Lötens von Eisen und Stahl mit Messing oder Kupfer bzw. Schlagloten, z. B. aus 6 Tl. Messing, 1 Tl. Zink und 1 Tl. Zinn, bringt **F. Sieburger** in **D. ill. Gew.-Ztg. 1873, Nr. 14.** Vgl. **ebd. Nr. 27:** Löten von Eisen und Stahl mit Neusilber.

Als Lötlegierung eignet sich nach **E. P. 175 228** eine Schmelze von 28 Tl. Zink und 56 Tl. Zinn oder von 36 Tl. Zink und 112 Tl. Zinn, der man 1 Tl. einer härtend wirkenden Legierung aus 1 Tl. Messing, 1,5 Tl. Aluminium und 0,5 Tl. Nickel zusetzt. Als Flußmittel bei Herstellung dieser Legierung soll Walrat dienen.

Zum Löten von Eisen- und Stahlteilen verwendet man Kupfer, das, auf einer Eisenplatte im Wasserstoffstrom zum Schmelzen erhitzt, als dünne Haut in die feinsten Poren des Eisens eindringt. **(Chem. Ztg. 1922, 299.)**

Ferrofix besteht nach **D. R. P. 110 319** aus einem innigen Gemenge von 17 Tl. Kupferpulver, 58 Tl. Eisenpulver, 24 Tl. wasserfreiem Borax und 1 Tl. calcinierter Soda. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1918, 452.**

Über Löten von Gußeisen mit Ferrofix siehe **F. Reh, Mitt. a. d. Königl. Techn. Versuchsanst. Berlin 1902, 86.** Die zusammenzulötenden Gußeisenflächen werden während des Lötprozesses vom Graphit befreit und mit dem geschmolzenen Hartlot in innige Berührung gebracht. Zur Entkohlung der Lötflächen dient eine Paste aus Kupferoxydul oder anderen Metallsauerstoff-Verbindungen und Borax; ersteres gibt seinen Sauerstoff an die Lötstellen ab, der sich mit dem Graphit zu Kohlenoxyd und Kohlensäure verbindet, während das metallische Kupfer in sehr fein verteiltem Zustande frei wird. Der Borax schützt die gereinigten Lötstellen gegen Oxydation, absorbiert noch etwa vorhandenes Oxyd und hält den Sauerstoff der Luft auch von dem Kupferoxydul ab.

Ein besonders zähes Lot zum Löten von Stahl- oder Sägebändern besteht nach **Techn. Rundsch. 1912, 130** aus 18 Tl. Messing, 4 Tl. Zink und 1 Tl. Silber. Dieses Lot ist seines hohen Schmelzpunktes wegen auch zum Löten von Röhren geeignet, die nachträglich gezogen werden können, ohne daß die Lötnaht aufbricht. Das sachgemäße Löten von Bandsägeblättern ist beschrieben in **Techn. Rundsch. 1910, 501.**

Nach **Ph. Rust, Bayer. Ind.- und Gew.-Bl. 1873, 71** kann man Eisen und Stahl sehr dauerhaft löten mit Neusilber als Lötmetall und Borax als Flußmittel.

Nach **Ö. P. Anm. 1200/1913** dient als Lötpulver zum Hartlöten von Gußeisen ein Gemenge von Eisenpulver und Natriumperborat.

Zur Herstellung einer Lötpaste zur Lötung von Gußeisen auf offenem Schmiedefeuer vermischt man 80—120 Tl. oxydfreies Stahl- oder Eisenpulver, 10—30 Tl. Paraffinöl, 30—50 Tl. Borax und 1—4 Tl. Campher. Die zu verbindenden Stellen werden gut gereinigt und mit der Lötpaste verstrichen. Das Gußstück kann dann nach reichlichem Zusatz von Borax und Lot der Rotglühhitze ausgesetzt werden. **(D. R. P. 154 519.)**

Zum Vereinigen von Stahl und anderen in der Hitze schwer oxydablen Metallen mit Aluminium oder aluminiumüberzogenen Metallblechen preßt man diese, mit der Aluminiumseite auf die Stahlplatte gelegt, unter mäßigem Erhitzen durch Druck zusammen, erhitzt dann das Ganze bis nahe zum Schmelzpunkt der aufzuplattierenden Metalle und walzt in der Hitze aus. Das Aluminium dient nur als Zwischenlage zur Erreichung der Vorverbindung, so daß im Falle als es mit Kupfer verbunden war, wohl feste Vereinigung, nicht aber Legierung zu einer Kupferaluminiumbronze eintritt. **(D. R. P. 152 042.)**

Zum Löten zweier verschiedener Metalle bedient man sich nach **D. R. P. 166 823** eines mit dünnen Aluminiumschichten überzogenen Kupferbleches, das man zwischen die zu verlötenden Metalle einpreßt, worauf man durch Erhitzen die Verlötung bewirkt.

Zur Lötung von Neusilbergegenständen verwendet man Lote, die aus Abfällen der betreffenden Legierung mit einem Zinkzusatz erschmolzen werden, zum Löten von Edelmetallen verwendet man Legierungen aus Gold, Silber und Kupfer, denen zuweilen Cadmium, Zink oder Zinn zugesetzt werden. Über andere Lote, namentlich die Zusammensetzung von Mischungen, wie sie durch die Kriegsnot geboten wurden, berichtet **E. A. Schulz** in **Metall 1919, 313.**

Ein gutes Neusilberlot erhält man aus 1 kg Neusilberblechabfällen, 100 g Messing, 92 g Zink, 33 g Zinn oder aus 1 kg Neusilberblechabfällen, 125 g Messing, 142 g Zink, 33 g Zinn,

Silberlot legiert man aus 11 g feinem Silber, 4 g Messing, 1 g Zink oder aus 16 g feinem Silber, 5 g Messing, 1 g Zink oder man bereitet das Silberlot auch nur aus Silber und Messing ohne weiteren Zusatz. Ein dem Silber ähnliches Lot besteht aus 76 g Messing, 18 g Zink, 6 g Silber. **(Polyt. Notizbl. 1875, Nr. 3.)**

Das Silberlot des **A. P. 1 375 552** enthält neben 55—56% Silber 20—30% Kupfer, 10—20% Zink und etwas Arsentrioxyd.

Ein gutes Silberlot erhält man durch Schmelzen von 2 Tl. reinem Silber und 1 Tl. Messing mit einem Stückchen Borax. Es werden auch 19 Gewichtsteile Silber und 8 Gewichtsteile Messing empfohlen. Ein weißes leichtflüssiges Juwelierlot besteht ferner aus 2 Tl. Zinn und 1 Tl. Blei mit etwas Wismut. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 87.)**

Nach Württemb. Gew.-Bl. 1851, Nr. 3 besteht ein leichtflüssiges Goldschlaglot aus 54,47 Tl. Silber, 11,94 Tl. Gold, 28,17 Tl. Kupfer und 5,01 Tl. Zink; die Zinkmenge wird zweckmäßig etwas erhöht, da sich ein Teil des Metalles während des Schmelzens verflüchtigt, bzw. man setzt es erst zu, wenn die anderen Metalle eingeschmolzen sind; das Verhältnis der einzelnen Metalle (Zn : Au : Cu : Ag) stellt sich ungefähr wie 1 : 2 : 6 : 10.

Kaltvereinigung der Metalle.

96. Allgemeines über Metallkitte. Galvanoplastische Metallvereinigung.

Unter „Kaltvereinigung" sei im Gegensatz zum Löten und Schweißen der Vorgang der Metallverbindung mittels Kittstoffen, die für sich auch heiß verwendet werden können oder großer Hitze standhalten müssen, verstanden.

Die Kitte und Klebstoffe wurden nach ihrer Verwendung so eingereiht, daß man im Sinne der Einteilung des Stoffes in der Folge: Metall, Glas (Keramik), Holz, Papier, Gewebe usw. (s. Inhaltsübersicht) bei jeder folgenden Stoffklasse die Klebstoffe für Stoffe der vorhergehenden Gruppen findet. Metallkitte sind daher bei Metallen, Metall-Gewebeklebstoffe bei Textilwaren, Glas-Holzkitte bei Holz, Papieretiketten auf Blech bei Papier zu suchen usw. — Lit. in **Bd. II.**

Unter Kitt versteht man einen plastischen Stoff, der an der Luft erhärtet und als Bindemittel zum Ausfüllen einer Fuge dient. Kitt besteht zum mindesten aus zwei Stoffen, einem flüssigen und einem festen; das Erhärten ist meist nicht nur ein Verdunsten, sondern eine chemische Reaktion zwischen Kittbestandteilen und Kittstellen. Das Kitten von Metallen ist eine wenig stabile Verbindungsart und wird meist nur benutzt, um Metalle mit anderen Körpern (Stein, Kautschuk usw.) zu verbinden und Fugen gegen Luft und Wasser zu dichten. Der Kitt wird nach vorheriger gründlicher Reinigung der Flächen, die verbunden werden sollen, mit einem Spatel aus Metall oder Holz aufgestrichen. Ölkitte bestehen aus trocknenden Ölen (meist Leinöl) oder Firnis und basischem Stoff, wie Mennige, gebranntem Kalk, gebrannter Magnesia usw. Sie bilden eine unlösliche Seife und werden sehr hart und undurchlässig für Wasser und Gase. Zum Kitten von Metallen oder Metall und Nichtmetall (vor allem Glas) kann man Ölkitte aus Bleiglätte, Mennige (zum Dichten von Wasserleitungsröhren und Muffen) oder Zinkweiß mit Leinöl oder Leinölfirnis oder Kopal- und Bernsteinlacke verwenden. Diese Kitte haften gut, trocknen aber langsam.

Die Harz- oder Schmelzkitte bestehen aus geschmolzenen Harzen und Zusätzen von Blei, Eisenoxyd, Kalk usw. Viele Harze sind sehr spröde und hart (Bernstein, Kopal) und müssen dann mit anderen Harzen oder Ölen gemischt werden, um einen elastischen Kitt zu ergeben. Die Harzkitte werden in heißem Zustand verwendet. Sie sind sehr widerstandsfähig gegen Wasser und eignen sich deshalb zum Dichten von Wasser- und Gasröhren, sie sind jedoch nicht beständig gegen Hitze und Erschütterung.

Als Metallkitte werden die Harzkitte außer zum Dichten hauptsächlich zum Befestigen der Messer in ihren Heften und zum Einfügen von Metall in Mauerwerk und Stein benutzt. Außerordentlich elastisch und zäh, auch widerstandsfähig gegen Alkalien und Säuren sind die Kautschuk- und Guttaperchakitte. — Casein- und Eiweißkitte finden selten als Metallkitte Anwendung, ebenso die Leim-Stärke-Hausenblasenkitte usw., höchstens zum Befestigen von Leder auf Metall. Wasserglaskitte, die gegen Wasser, aber nicht gegen chemische Einflüsse widerstandsfähig sind, und Glycerinkitte verbinden Metalle mit Glas, Stein, Holz usw. Besonders geeignet als Metallkitte sind die Rost- oder Eisenkitte, die aus Eisenfeilspänen oder auch anderen Metallen wie Zink, Blei und oxydierenden Substanzen, wie Braunstein, Essig, Salmiak usw., mit bindenden Mitteln bestehen. Beim Trocknen tritt infolge der Rostbildung eine sehr innige Verbindung ein. Benutzt werden Rostkitte zum Ausbessern gußeiserner Gegenstände, Kessel, Dichten der eisernen Ofenplatten und eiserner Öfen, zum Verbinden von Eisen mit Stein und Glas.

Eine besondere Art der Kaltvereinigung von Metallstücken erfolgt auf galvanoplastischem Wege. So schlägt man z. B. zur Reparatur abgenutzter Maschinenteile auf dem Stück hintereinander verschiedenartige Metallschichten nieder, so z. B. zuerst eine Kupferhaftschicht, dann eine Messingfüllschicht und schließlich eine Nickel- oder Kobaltoberflächenschicht. **(D. R. P. 342 489.)**

97. Metallkalt- und -heißkitte. Eisen- und Brennkitt.

Zum Auf- oder Zusammenkitten von Zinkplatten bedient man sich nach **D. Ind.-Ztg. 1867, 68** einer Masse, die man durch inniges Vermischen von gequelltem Leim mit gesiebtem gelöschten Kalk, und etwas Schwefelblüte herstellt. Der Kitt muß sofort warm verwendet werden.

Zum Aufeinanderkleben kleiner dünner Blechplättchen ist eine Hausenblasenlösung, mit ein wenig Salpetersäure versetzt, am besten geeignet; zu viel Salpetersäure bewirkt, daß der Leim sehr langsam trocknet, zu wenig, daß er nicht gut haftet; bloße Hausenblasenlösung springt bald ab. **(Mitt. d. hann. Gewerbever. 1856, Heft 1.)**

Nach **E. P. 21 670/09** wird ein Kitt zum Verbinden von Metall hergestellt durch Vermischen von 25 kg Kohlenteer, 1 kg Asphaltfirnis, 6 kg Asbestfasern, $1^1/_2$ kg Graphit, $1^1/_2$ kg Glimmer, 240 g Lampenruß, 120 g venezianisch Rot, 120 g gelbem Ocker, 240 g Alaun, 30 g Harz, 30 g Natriumbicarbonat, 30 g Soda, 15 g Natriumhyposulfit und 15 g Kochsalz.

Um Metall auf Metall zu befestigen, bestreicht man die blank polierten Platten mit einer flüssig gehaltenen, sehr innigen Mischung aus Leinöl und gebranntem Kalk und preßt sie aufeinander. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1864, 88.)**

Ein sehr dauerhafter Metallkitt besteht nach **Polyt. Notizbl. 1867, Nr. 12** aus einem mit Leinölfirnis angeteigtem Gemenge von Zinkoxyd (Zinkweiß), schwefelsaurem Bleioxyd, Braunstein und Eisenoxyd, alle in feingepulvertem Zustande, zu gleichen Teilen.

Nach **D. R. P. 86 942** verrührt man zur Bereitung eines Metallkittes Blanc fixe mit Eiweiß zu einem dünnen Brei. Nach dem Aufstreichen erwärmt man zur Koagulierung des Eiweißes die Gegenstände auf etwa 100°. Bleche, die so verbunden sind, können gebogen werden, ohne daß der Kitt abspringt.

Metallkitt: 8 Tl. Schwerspat, 6 Tl. Graphit, 3 Tl. Calciumhydrat und Firnis nach Bedarf. **(E. Stoeck, Seifens.-Ztg. 42, 377 u. 400.)**

Befeuchtet man Kupferpulver mit Schwefelsäure (1,85), fügt die 2—3fache Menge Quecksilber zu, und wäscht dann die Säure mit kochendem Wasser weg, so erhält man ein bald erhärtendes Amalgam, das, um es als Kitt verwenden zu können, auf 250° erhitzt in einem auf 80° erwärmten eisernen Mörser so lange gerieben und gedrückt wird, bis es weich wie Wachs geworden ist; in diesem Zustande kann es dazu dienen, um rostfreie Metallstücke vollständig dicht und fest miteinander zu verbinden, so daß die miteinander vereinigten Metallstücke nach 10—12 Stunden vollständig bearbeitet werden können, ohne daß eine Trennung derselben zu erwarten ist. In dem weichen wachsähnlichen Zustande haftet dieses Amalgam auch auf Glas, Porzellan usw. und kann als allgemein brauchbarer Kitt Anwendung finden. **(Dingl. Journ. 147, 462.)**

Ein Kitt aus 70 Tl. Asphalt, 15 Tl. Harz, 5 Tl. venezianischem Terpentin und 10 Tl. Paraffin eignet sich z. B. auch zum Ausbessern von Rissen in Aluminiumgefäßen.

Nach **W. Stammer** kann man kleine Metallrisse durch einen Brei von Stärkemehl und konzentrierter Zinkchloridlösung sehr gut ausfüllen. Der Kitt erhärtet sehr rasch, ist jedoch nicht wasserbeständig. **(Dingl. Journ. 181, 335.)**

Vgl. ferner den Kitt zum Verkitten von kleinen Löchern und Sprüngen in Gußeisen, nach **D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 20.**

Über die Dichtung kleiner Löcher in Gasbehältern mittels eines Bleirohrstückes, siehe **D. Ind.-Ztg. 1874, 278.)**

Zur Ausfüllung von Kanälen und Löchern in Gußstücken von Eisen, Messing usw. wird eine aus 9 Tl. Blei, 2 Tl. Antimon und 1 Tl. Wismut bestehende Legierung als sehr tauglich empfohlen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 1218.)**

Einen Brennkitt für Gußeisen erhält man durch Verrühren eines verschmolzenen Gemenges von gleichen Teilen schwarzem Pech und Harz mit soviel feinst gesiebter Eisenfeilspäne, bis ein steifer Teig resultiert, den man in Plattenform erstarren läßt. Um Eisen auf Eisen zu kitten bestreicht man die Stellen mit einem Gemenge von je 10 Tl. Bleiweiß, Schwefelblüte, 3 Tl. Boraxpulver und der erforderlichen Firnismenge und preßt die Gegenstände fest aufeinander. **(Farbe und Lack 1912, 246.)**

Ein sehr verwendbarer Eisenkitt wird nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1878, 1178** aus einem Gemisch von Wasserglas und Zinkstaub hergestellt.

Kitt für eiserne Öfen: Man rührt feinpulverisiertes Eisen (Limatura ferri) mit einer konzentrierten Wasserglaslösung zu einem dicken Brei an und verstreicht damit die Fugen. Bei starkem Feuer schmilzt dann der Kitt mit den zu verbindenden Eisenteilen zusammen. **(Dingl. Journ. 191, 176.)**

Zum Abdichten der Risse in eisernen Öfen verwendet man ein dickes, in der Hitze eisenhart werdendes Gemisch von Braunsteinpulver und Wasserglas. **(Pharm. Zentrh. 1860, 3.)**

Ein sofort zu verwendender, schnell erhärtender, hitzebeständiger Eisenkitt wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1364** hergestellt durch Verrühren eines Gemenges gleicher Tl. Braunstein und Zinkweiß mit Kaliwasserglas zu einem dünnen Brei.

Zum Ausfüllen von Rissen und Sprüngen in Eisen, Kupfer, Messing und Stein mengt man nach **Hager S. 109** 100 Tl. Mangansuperoxyd, 100 Tl. Zinkoxyd, 50 Tl. Infusorienerde, 15 Tl. Graphit und rührt das Gemenge mit Kali- oder Natronwasserglas zu einer weichen Paste an, die man sofort verbraucht.

Andere frisch zu verwendende, sehr hart werdende Kitte erhält man ferner aus 4 Tl. Lehmpulver, 2 Tl. Eisenfeile, 1 Tl. Braunstein, je $^1/_2$ Tl. Kochsalz und Borax mit Wasser, bezw. aus gleichen Gewichtsteilen fein gesiebten Braunsteinpulvers und feingeriebenen Zinkweißes mit käuflichem Wasserglas. Die erstgenannte Mischung widersteht gebrannt starker Glut. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 891.)**

Ein Kitt, der schnell erhärtet und sodann dem Feuer und Wasser widersteht, wird durch Verkneten von Eisenoxyd, Lehm und starkem Essig erhalten. Der Kitt muß vor jedesmaligem Gebrauche frisch zubereitet werden. **(Dingl. Journ. 178, 461.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 56** wird ein feuer- und wasserfester Kitt hergestellt durch Vermengen von 400g Eisenfeilspänen, 280g gepulvertem, fettem Ton und 200g feuerfestem Ton; das Pulver wird mit Salzwasser zu einem dicken Brei angerührt.

Ein hitzebeständiger Kitt, der sich besonders zum Ausfüllen von Rissen in Destillierapparaten, Seifensiederkesseln usw. eignen soll, wird nach **Jünemann, Dingl. Journ. 178, 461** hergestellt aus 2 Tl. Eisenpulver, 1 Tl. Lehmpulver und der zur Teigbereitung nötigen Menge Essigsäure.

Eisenkitte nach **Polyt. Notiz-Bl. 21, 336:** 5 Tl. gesiebte Eisenfeilspäne, 1 Tl. Ton werden mit starkem Essig befeuchtet; sobald das Gemenge anfängt warm zu werden, wird mehr Essig hinzugefügt, das Ganze gut umgerührt und sogleich verbraucht. Oder: 32 Tl. gesiebte Eisenfeile werden mit einer Lösung von 1 Tl. Salmiak übergossen und dem Rosten überlassen, worauf man noch 32 Tl. Eisenfeilspäne und 32 Tl. Ton hinzufügt, das Ganze mit etwas Wasser zu einem Teige anrührt und sofort verbraucht. Oder: 4 Tl. Eisenfeile, $^1/_{16}$ Salmiak, $^1/_4$ Feldspatpulver, $^1/_{32}$ Schwefelblumen mit Wasser zum Teige angerührt und sofort verbraucht. Die betreffenden Stellen des Eisens müssen vorher blank gescheuert werden und die Kitte völlig ausgetrocknet sein, ehe sie einer höheren Temperatur ausgesetzt werden.

Ein Eisenkitt, der auch als Schweißpulver für Eisen und Stahl dienen kann, besteht nach **Ch. Hallot, Dingl. Journ. 186, 244** aus 20 Tl. Eisenfeilspänen, 2 Tl. Salmiak, 12 Tl. Borax und 1 Tl. Copaivabalsam; die Bestandteile werden zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten fein gepulvert.

Ein Kitt zum Ausfüllen von Poren und Blasen in gußeisernen Glasformen, der genügend widerstandsfähig ist, um der Berührung mit flüssigem Glas standzuhalten, wird nach **Sprechsaal 1912, 590** hergestellt aus 50 Tl. groben und feinen Eisenfeilspänen, 3 Tl. Schwefelblumen, 20 Tl. feingemahlener Kreide, 3 Tl. Salmiak und der zur Gewinnung eines dünnen Breies nötigen Menge Essigsäure. Man läßt den Kitt etwa ½ Stunde an einem warmen Orte stehen und streicht die verrührte Masse in die mit Essigsäure gereinigte Fläche ein. Nach 2—3 Tagen kann man die Kittstellen mit Schmirgel glatt reiben und polieren. Dieser und ähnlich zusammengesetzte Kitte sind jedoch höchstens für Blasformen anwendbar, in denen das Glas gedreht wird; Formen, in die man ohne Drehung einbläst, oder gar Preßformen, lassen sich hitzebeständig nicht kitten. Der Kitt eignet sich auch als sog. Rostkitt zum Verkitten von Rohrleitungen.

Nach **Cl. Winkler, D. Ind.-Ztg. 1870, 258** mengt man zur Anwendung eines aus 16 Tl. Schmiedeeisenfeilspänen, 3 Tl. Salmiak und 2 Tl. Schwefelpulver hergestellten Gemenges 1 Tl. dieser Mischung mit 12 Tl. Eisenfeilspänen und etwas schwefelsaurem Wasser zu einer steifen Paste, die man sofort z. B. in die dünnen Risse feiner Gußstücke einstreicht und so nach dem Erhärten völlig dauerhafte Verbindung bewirkt. Man kann auch 1 Tl. obiger Mischung mit 20 Tl. feiner Eisenfeile mischen und das Ganze mit einer Mischung aus $^7/_8$ Wasser und $^1/_8$ Essig befeuchtet, in die Fugen einstreichen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1850, 604.)**

Zur Herstellung einer Schwefelasphaltkomposition verschmilzt man Schwefeleisen, bestehend aus 100 Tl. Eisen, 80 Tl. Schwefel mit 7 Tl. Asphalt und 180 Tl. Schwefel. **(D. R. P. 33 101.)**

Ein Kitt für Gasretorten, überhaupt zur Verbindung von Eisenstücken, die der Hitze ausgesetzt sind, wird durch Verrühren von Eisenfeilspänen, Zement, Gips, Salmiak, Schwefel und wenig warmem Wasser bereitet. Ist die Mischung richtig hergestellt, so müssen beim Trocknen an der Oberfläche braune Bläschen entstehen. Der Feuchtigkeit dürfen die auf angegebene Weise gekitteten Eisenstücke nicht ausgesetzt werden, da sie leicht springen, wenn der Kitt die Feuchtigkeit anzieht und sich ausdehnt. **(Dingl. Journ. 148, 316.)**

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Eisenkitten, zur Verbindung von Guß- und Schmiedeeisen, zur Dichtung von Gas- und Wasserleitungsröhren, zur Befestigung von Eisen in Stein und zur Vereinigung von Metallen mit Nichtmetallen veröffentlicht **E. Werner** in **Seifens.-Ztg. 1912, 1261.**

98. Gas-, Wasser-, Dampfleitungsröhren- und Muffenkitte und -dichtungen. Metallspachtelkitte.

Der Bleiglätte-Glycerinkitt [690] eignet sich nach **Pollack, Dingl. Journ. 192, 171** nicht nur zum Befestigen von Eisen in Stein, sondern auch zum Dichten von Eisen und Eisen und zum Vergießen von Schwungradlagern, doch ist es nötig die Bleiglätte feucht zu verwenden, da der Kitt um so geringere Haltbarkeit erhält je trockener dieser Bestandteil war. Der Kitt erhärtet in 10—30 Minuten und ist widerstandsfähig gegen Wasser, Säuren und Temperaturen bis 270°.

Unter Maschinenkitt versteht man nach **Farbe und Lack 1912, 413** die zum Spachteln von Dampfmaschinen, Motoren usw. verwendeten Klebmittel, die man beispielsweise herstellt

durch inniges Vermengen von 100 Tl. Braunstein, 18 Tl. Leinölfirnis, je 5 Tl. Bleiweiß und Mennige und 10 Tl. Bleiglätte.

Die Darstellung eines Kittes für Dampfmaschinen aus 72 Tl. Bleisulfat, 24 Tl. Braunstein und 13 Tl. Leinöl unter weiter zweimaligem Zusatz von je 17 Tl. Braunstein ist in **Dingl. Journ. 110, 289** beschrieben.

Ein längere Zeit weichbleibender Dampfapparat-Fugenkitt besteht nach **Pharm. Zentrh. 1864, Nr. 40** aus 16 Tl. Leinölfirnis, 14 Tl. Bleiglätte, 15 Tl. Schlämmkreide und 50 Tl. Graphit.

Ein Kitt für Dampfkessel und Gasröhren, der an Haltbarkeit und Luftdichte den bekannten roten Mennigekitt bei weitem übertrifft, wird erhalten durch Vermischen von 6 Gewichtsteilen feingepulvertem Graphit, 3 Tl. gelöschtem Kalk (Kalkhydrat), 8 Tl. feingepulvertem Schwerspat (schwefelsaurer Baryt) und 7 Tl. Leinölfirnis. **(Dingl. Journ. 189, 182.)** Vgl. **Zentralbl. 1920, II, 293.**

Ölkittdichtungen: 1 Tl. Mennige, $2^1/_2$ Tl. Bleiweiß, 2 Tl. Ton mit Leinölfirnis (gekochtem Leinöl) oder 2 Tl. feingeriebene Glätte, 1 Tl. feingeriebener Sand, 2 Tl. gelöschter Kalk und gekochtes Leinöl werden innig verknetet. Ein billiger und dennoch dampfdichter Verschluß soll erzeugt werden können durch eine innige Vermischung von Leinöl mit Roggenmehl, unter Zusatz von einer gleichen Quantität geschlemmter Kreide. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1850, 624.)**

Ein Dichtungskitt für Gasröhren wird bereitet durch Zusammenkneten von gleichen Raumteilen mit Bleiweiß verriebenen Leinöles und Gips. Kurz vor ihrer Verwendung wird der Masse etwas Wasser hinzugesetzt. Der Kitt zieht sehr bald an und erhärtet nach einigen Tagen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 287.)**

Ein Kitt für Gußeisenrohre oder Maschinenteile wird nach Chem.-Ztg. Rep. 1912, 159 hergestellt aus dem schmelzbaren Bestandteil des Bakelits „A" Bd. III [98] durch Verkneten mit Asbestfaser oder Ton oder Baryt. Doch darf kein kanadischer Asbest, sondern es muß Green Cape Asbest verwendet werden, da jener nicht säurefest ist. Die Masse erhärtet sehr leicht vor dem Dampfstrahlgebläse.

Ein gegen kaltes wie warmes Wasser unempfindliches Dichtungsmittel für Gewinderöhren besteht aus 10 Tl. Ammoniak, in denen 1 Tl. gepulverter Schellack gelöst ist. Diese erst schleimige, dann dünnflüssige Masse wird in die gut gereinigten Muffen eingestrichen, worauf man die Teile verschraubt. **(Metallarbeiter 1917, 9/10, 20.)**

Zum Dichten der Falzfugen nicht gelöteter Konservenbüchsen verwendet man nach A. P. 886 423 ein Gemenge von 1 Tl. Kautschuk, 1 Tl. Zinkweiß und 10 Tl. eines Kautschuklösungsmittels (Terpentinöl, Benzin). Die dicke, elastische Flüssigkeit bildet aufgetragen ein dünnes Häutchen, das rasch trocknet und hermetisch abschließt.

Zum Abdichten gestanzter Weißblechdosen oder zum Ausbessern der beim Stanzen entstandenen feinen Risse eignet sich nach Techn. Rundsch. 1912, 88 entweder reines Wasserglas oder ein schneller trocknender Wasserglaskitt, den man aus 95 Tl. Kaolin und 5 Tl. Schlemmkreide oder Braunsteinpulver und Zinkweiß oder Portlandzement usw. mit Wasserglas herstellt. Ein für denselben Zweck verwendbarer, sofort trocknender Kitt wird aus gleichen Teilen ausgeglühtem, trockenem Zinkweiß und Zinkchloridlösung vom spez. Gew. 1,5—1,6 erhalten, ebenso eignen sich auch der Bleiglätte-Glycerinkitt oder Harz- oder Kautschukkitte, letztere erhaltbar, z. B. durch Auflösen von 8 Tl. Kautschuk und 16 Tl. Kolophonium in 76 Tl. Schwefelkohlenstoff.

Nach einer Notiz im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1914, 39** wurde ein 80 mm langer Riß an der Innenwand eines Lokomotivdampfzylinders mit großem Erfolge durch Ausfüllung mit gewöhnlichem Beton ausgefüllt.

Ein Kitt für Rohrleitungen besteht aus gleichen Teilen gebranntem Kalk, Romanzement, Töpferton und Lehm (Ziegelton), die man mahlt und gesiebt mit Leinöl oder Leinölfirnis (etwa 6 Tl. Kitt, 1 Tl. Firnis) innigst gemischt in Anwendung bringt. Soll der Kitt zu Wasserleitungen angewendet werden, so wird der trockenen Mischung mehr Zement hinzugesetzt. **(Dingl. Journ. 136, 399.)**

Zur Abdichtung eiserner Muffenrohre, deren Verbindungsstellen später einem Druck von 50—70 Atm. (150 mm Durchmesser) für 100 mm weite Mannesmannrohre sogar einem Druck von 200 Atm. standhalten, verwendet man Bleiwolle in Zopfform, die man wie einen Hanfstrick einlegt und auf kaltem Wege einstemmt, bis die Muffel völlig gefüllt ist. **(Sauer, Journ. f. Gasbel. 1905, 460.)**

Leadit, ein amerikanisches Dichtungsmittel für Wasserleitungsrohre, das sich infolge seines großen Widerstandes gegenüber dem Durchfluß elektrischer Energie und die dadurch bewirkte Verminderung der Korrosionsgefahr sehr gut eingeführt hat und einen billigen Ersatz für Blei darstellt, besteht nach **Herzner** aus einem geschmolzenen Gemenge gleicher Teile Schwefel und feinen Quarzsandes, das mit Ruß gefärbt ist. Die harte, dichte, glasartige Masse wird direkt in die Muffendichtung der Rohre eingeschmolzen. **(Z. d. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 56, 310.)**

Über Herstellung von Papiermuffendichtungen für Rohrleitungen aus ineinandergeschobenen und dann verkleisterten, schließlich durch Tränkung mit Teeröl wasserdicht gemachten konischen Zeitungspapierröhrchen von 6 mm kleinstem und 11—13 mm größtem Durchmesser siehe **Z. Ver. d. Ing. 1917, 179.**

Wenn man darauf achtet, daß die Dichtungsflächen öl- und fettfrei sind, kann man alle Mannloch- und Deckelverschlüsse statt mit Asbest, Gummi oder Blei mit körnerfreiem Zementbrei

völlig abdichten. **(K. Miksch, Z. f. Kohlens.-Ind. 1917, 616.)** Man preßt den Brei dicht in die Muffe ein und umgibt ihn mit einem Mantel eines Zementsandmörtels 1 : 1. Nach 48stündiger Abbindezeit kann die Rohrleitung unter Wasserdruck gesetzt werden und ist an den Verbindungsstellen gegen elektrolytische Korrosion einfach und gut geschützt. **(Tonind.-Ztg. 40, 101.)**

Zum Abdichten von Ölbehältern von großem Fassungsraum aus dickem Eisenblech soll sich nach **Techn. Rundsch. 1907, 108** ein ölfester Kitt aus Blei- oder Zinkweiß und Kaliwasserglas eignen. Der Bleiweißkitt erhärtet schneller als jener aus Zinkweiß, muß demnach auch schneller verwendet werden. Zweckmäßig setzt man der Masse irgendein Fasermaterial, z. B. Wergfasern zu und kittet von innen, damit die Kittmasse durch den hohen im Behälter herrschenden Druck des Öles in die Fugen eingepreßt werde.

Ein ausgezeichneter Metallkitt ist das basische Chlorzink, das sich besonders als Abdichtungsmittel für Gasometer eignet. **(Jahr-Ber. f. chem. Techn. 1858, 228 u. 1859, 247.)**

Ein Kitt, der sich zur Verbindung von Röhrenteilen eignet, wird nach **Marteaux und Robert, Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 1133** hergestellt aus einem Gemenge von 100 kg Braunstein, 12 kg Graphit, 5 kg Bleiweiß, 3 kg Mennige und 3 kg Ton, dem man für je 7 kg 1 kg Leinöl beimischt, worauf die Masse bis zur völligen Homogenität erhitzt wird. (Vgl. **Farbe und Lack 1912, 246.)**

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 858** wird ein Kitt für Wasser-, Gas- und Dampfröhren durch Verkneten von 26 Tl. bleifreiem Leinölfirnis und 6 Tl. Harzöl mit einem Gemenge von 20 Tl. Ziegelmehl, 18 Tl. Kreide und 30 Tl. engl. Rot hergestellt.

Zum Abdichten undichter, von heißen Flüssigkeiten durchströmter metallischer Rohrleitungen setzt man den in den Rohren bewegten Flüssigkeiten nach **D. R. P. 247 956** ein Gemenge von 75 kg Leinsamen, 5 kg Natriumborat und 15 kg Dextrin zu. Dabei soll sich aus dem durch das heiße Wasser befreiten Öl unter Mitwirkung des Borates an der undichten Austrittsstelle eine oxydierte Ölhaut bilden, die durch das Dextrin zusammengehalten wird und die undichte Stelle verstopft.

Andere Vorschriften zur Herstellung von Röhrenkitt finden sich in **Techn. Rundsch. 1906, 554.**

Als Dichtungsmittel für Metallhähne verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1905, 609** ein geschmolzenes Gemenge von Kautschuk (ohne Beschwerungsmittel) und Vaselin, da sich dieses Dichtungsmittel nicht wie Lanolin oder ähnliche Fette und fettartige Substanzen im Laufe der Zeit durch Wasser auswaschen läßt.

Für Hähne in Spiritusleitungen kann man nach **Techn. Rundsch. 1909, 619** nur neutrale Fette als Schmier- und Dichtungsmittel verwenden und muß auch diese in dem Maße, als sich im Laufe der Zeit freie Fettsäuren bilden, die in Spiritus löslich sind, erneuern. Außerdem empfiehlt es sich, einen Versuch mit einem Gemenge von ölsaurem Aluminium und Graphit zu machen.

SPEZIELLER TEIL.

Eisen.

Allgemeines über Eisen.

99. Literatur und Statistik.

Eisen und Kohle sind die Grundlage der Industrie und bilden demgemäß den Gegenstand einer eigenen ausgedehnten Literatur. Das folgende Kapitel dient daher nur zur Orientierung und soll mit den folgenden Abschnitten die Überleitung zur Herstellung der Legierungen des Eisens und zu dessen Oberflächenbehandlung sein. Von den neuesten Werken der einschlägigen Literatur seien hervorgehoben:

E. Müller. Das Eisen und seine Verbindungen. Mit einem Abschnitt über die Legierungen des Eisens. Von G. Grube. Dresden und Leipzig 1917. — Haedicke, H., Die Technologie des Eisens. 1910. — Wedding, H., Handbuch der Eisenhüttenkunde. 1908. Das Eisenhüttenwesen. 1900. — Miethe, A., Erzeugung von Eisen. 1911. — Osann, B., Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. 1915. — Mathesius, W., Physikalische und chemische Grundlagen des Eisenhüttenwesens. 1916. — Hahn, H., Eisenhüttenkunde. 1906. — Krug, C., Die Praxis des Eisenhüttenchemikers. 1912. — Glaser, L. C., Das deutsche Eisenhüttenwesen im Rahmen der Weltwirtschaft. 1920. — Mathesius, W., Entwicklung der Eisenindustrie in Deutschland. 1910. — Foerster, M., Werdegang unserer deutschen Eisenindustrie. 1913. — Leiße, W., Organisation der Eisenindustrie. 1912. — Neumeister, W., Grundlagen für die Eisenindustrie. 1910. — Gehler, Die Bedeutung der amerikanischen Eisenindustrie. 1914. — Keibel, R., Hundert Jahre deutsche Eisen- und Stahlindustrie. 1915. — Jüxtner, H. v., Mechanische Eigenschaften des Eisens. 1919. — Beck, L., Geschichte des Eisens 1884—1903. — Ledebur, A., Eisen in seiner Anwendung. 1890. — Gemeinverständliche Darstellung des Eisenhüttenwesens. Düsseldorf 1921. — Erbreich, F., Einführung in die Eisenhüttenkunde. Leipzig 1921. — Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. Braunschweig 1922.

Deutschl. Eisenerz $^1/_2$ 1914 E.: 67 480 534; A.: 9 891 268 dz.
Deutschl. Eisen-(legierung) $^1/_2$ 1914 E.: 70 735; A.: 38 537 dz.

Roheisenerzeugung 1913—1921 (in 1000 t).

	Deutschland	Amerika	Großbritannien	Frankreich	Belgien	Zusammen
1913	12 891	31 462	10 650	5207	2485	80 000
1914	10 123	23 706	9 067	2736	1454	60 000
1915	8 372	30 395	8 934	584	68	60 000
1916	9 265	40 066	9 193	1311	128	71 000
1917	9 580	39 239	9 571	1408	8	70 000
1918	9 184	39 680	9 218	1293	—	67 000
1919	5 654	31 512	7 516	2412	251	52 000
1920	6 604	37 517	8 136	3434	1128	59 000
1921	7 620	17 018	2 743	3251	838	36 500

(Stahl u. Eisen 1921, 235.) — Bis 1918 mit Saargebiet und Oberschlesien; ab 1919 ohne Saargebiet.

3. Die prozentuale Verteilung der Welt-Roheisenerzeugung betrug 1900 für:

England	22,1	Schweden	1,3
Deutschland	20,4	Übriges Europa	0,8
Frankreich	6,6	Europa	63,9
Belgien	2,5	Vereinigte Staaten	34,4
Österreich-Ungarn	3,3	Übrige Länder	1,7
Rußland	6,9		

Flußstahlerzeugung 1913—1921 (in 1000 metr.-t).

	Deutschland	Ver. Staaten	Großbritannien	Frankreich	Belgien	Zusammen
1913	15 313	31 802	7786	4687	2467	75 000
1914	12 299	23 889	7960	2802	1396	60 000
1915	11 101	32 665	8687	1111	99	65 000
1916	13 418	43 458	9344	1784	99	78 000
1917	13 958	45 782	9961	1991	10	81 000
1918	12 900	45 174	9745	1800	11	78 000
1919	6 877	35 226	8020	2186	334	57 000
1920	9 280	42 807	9202	3050	1236	68 000
1921	10 440	20 420	3756	2946	772	41 000

(Stahl u. Eisen 1921, 235.) — Bis 1918 mit Saargebiet und Oberschlesien; ab 1919 ohne Saargebiet.

Roheisen- und Stahlerzeugung der vier Dekaden 1880—1920 (in Mill. t).

	Deutschland		Vereinigte Staaten		Großbritannien		Frankreich	
	Roheisen	Stahl						
1880	1,965	1,548	3,897	1,267	7,865	3,730	1,725	1,354
1890	4,144	3,164	9,350	4,345	8,031	5,301	1,962	1,407
1900	7,550	7,372	14,010	10,300	9,103	5,981	2,714	1,935
1910	13,111	12,557	27,740	26,520	10,172	7,631	4,038	2,550
1920	6,604	9,280	37,517	42,807	8,136	9,202	3,434	3,050

(Chem.-Ztg. 1922, 235.)

4. Der Roheisenpreis sank, in Mark ausgedrückt, von 1871—1900 in:

England	von 87 auf 54	Schlesien	von 95 auf 68
Amerika	„ 136 „ 55	Kärnten	„ 119 „ 74

Über die Eisenvorräte Europas siehe die Angaben in **Angew. Chem. 1917, III, 133.** Über Eisenerzeugung und -industrie Deutschlands 1880—1918 siehe **Chem.-Ztg. 1922, 235;** über Weltproduktion 1885—1918 **Chem.-Ztg. 1922, 236** u. **636;** an gleicher Stelle finden sich Angaben über die Eisenerzeugung Englands 1880—1918, Frankreichs 1880—1920, Nordamerikas 1880—1918, Rußlands, Japans, Belgiens und Österreichs. Eine Produktionsstatistik der Tschechoslowakei 1920—1921 bringt **Chem.-Ztg. 1922, 690;** Eisenerzbergbau, -förderung, -ausfuhr und -verteilung der Förderung Schwedens 1906—1920 führt **Chem.-Ztg. 1922, 357** an. Andere Statistiken finden sich im gleichen Jahrgang für Ukraine 1921, **S. 374;** für Brasilien 1913—1917, **S. 592;** für U.-S.-Amerika 1918—1920, **S. 483.**

100. Vorkommen, Eigenschaften, Verbindungen des Eisens.

Vorkommen: Gediegen kommt Eisen nur als Meteoreisen und nur in geringen Mengen vor, da es große Affinität zu Sauerstoff und zu Wasserstoff hat, also leicht oxydiert. Die hauptsächlichen Eisenerze sind deshalb auch Oxyde.

Eisenerze sind:

Magneteisenstein oder Magnetit-Ferroferrioxyd Fe_3O_4 oder $FeO + Fe_2O_3$ mit theoretisch 72,4% Eisen; die Erze enthalten aber, da sie durch allerlei Bestandteile verunreinigt sind, nur etwa 50% Eisen. Magneteisenstein findet sich in Mitteleuropa selten, vor allem in Ungarn, am Ural, in Schweden und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Roteisenstein ist Eisenoxyd oder Ferrioxyd Fe_2O_3 mit theoretisch 70% Eisen, die Erze enthalten jedoch nur 40—60%. Benannt wird Roteisenstein je nach seinem Aussehen als Eisenglanz, Hämatit, Eisenglimmer, roter Glaskopf, Blutstein, Rötel. Er tritt auf vor allem im Lahn- und Dillgebiet, im Harz, in England, am Mittelmeer, in Nordamerika.

Brauneisensteine sind alle wasserhaltigen Eisenoxyde von brauner Farbe. Meistens entspricht der Brauneisenstein der Formel $Fe_2O_3 + 2\,Fe(OH)_3$, also einem Gemisch aus Eisenoxyd und Hydroxyd und enthält 20—60% Eisen. Bekannt ist er unter den Namen: brauner Glaskopf, Raseneisenstein, Limonit, Minette, Bohnerze. Brauneisenstein kommt vor im Rheinland, in Oberschlesien, Polen, Luxemburg, Lothringen, Österreich, England.

Spateisenstein ist Eisencarbonat mit einem theoretischen Eisengehalt von 48,3% Eisen, die Erze erreichen aber nur 30—40%. Spateisenstein kommt krystallinisch vor im Siegerland, im Mittelharz, in Thüringen, Österreich, in den Pyrenäen; als sog. Kohleneisenstein oder Black-

band mit Kohle durchsetzt und daher schwarz im Ruhrkohlengebiet, in Schottland; als Toneisenstein oder Sphärosiderit vermengt mit Kies und tonigen Bestandteilen in England und Ohio.

Sonst kommt Eisen noch vor als:

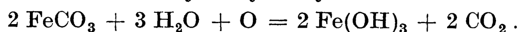
Eisenkies, Schwefelkies oder Pyrit FeS_2, also Eisenbisulfid, regulär krystallinisch; rhombisch krystallinisch auch Wasserkies oder Markasit genannt;

Magnetkies, das ist Ferroferrisulfid, $5\,FeS + Fe_2S_3$;

Ferro- und Ferrisilicate, die sich versprengt in vielen Mineralien und in der Erde finden.

Eigenschaften: Eisen, Ferrum, mit der Bezeichnung Fe, hat das Atomgewicht 55,88, das spez. Gewicht 7,85—7,88 und den Schmelzpunkt 1600°. Es ist ein krystallinisches, silberweißes Metall, ziemlich weich, hämmerbar und schweißbar. Vom Magneten wird Eisen angezogen und wird selbst magnetisch. In geschmolzenem Zustand absorbiert Eisen große Mengen von Gasen, besonders Wasserstoff und Kohlenoxyd, letzteres unter Bildung von Eisencarbonyl FeCO. Eisen verbindet sich ferner direkt mit Kohlenstoff, Schwefel und Halogen.

Feinstverteiltes Eisen entzündet sich an der Luft (pyrophorisches Eisen) und zersetzt siedendes Wasser sehr lebhaft. In kompaktem Zustand oxydiert es sich an trockener Luft nicht, in feuchter Luft bedeckt es sich mit Rost, das ist Ferrihydroxyd, das nach und nach die ganze Eisenmasse zerfrißt. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst durch den Kohlensäuregehalt der Luft Ferrocarbonat, das sich an der feuchten Luft zu Ferrihydroxyd oxydiert:



$$2\,FeCO_3 + 3\,H_2O + O = 2\,Fe(OH)_3 + 2\,CO_2\,.$$

Kompaktes Eisen zersetzt Wasser erst in glühendem Zustand. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert Eisen und überzieht sich mit einer Schicht von schwarzem Hammerschlag (Eisenoxyduloxyd oder Ferroferrioxyd: Fe_3O_4). In Sauerstoff verbrennt es zu Oxydul und Oxyd.

In verdünnten, nicht oxydierenden Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) löst sich Eisen unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrosalzen; in konzentrierter Schwefelsäure, zumal in der Hitze, unter Schwefeldioxydentwicklung zu Ferrisulfat; in kalter verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Ammoniumnitrat zu Ferronitrat; in heißer konzentrierter Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung zu Ferrinitrat.

Eintauchen des Eisens in kalte konzentrierte Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser ergibt sog. *Passivität* des Eisens, d. h. es wird nun von Salpetersäure nicht mehr angegriffen, da es sich mit einer Schicht von Ferrooxyd bedeckt hat.

Verbindungen: Eisen tritt 2-, 3- und 6wertig auf.

Zweiwertig bildet es die *Ferroverbindungen*, abgeleitet vom *Ferrooxyd* oder Eisenoxydul FeO. In dieser Form hat das Eisen nur basische Eigenschaften. Die wichtigsten Verbindungen sind: *Ferrochlorid* oder Eisenchlorür $FeCl_2$, *Ferrosulfat* oder Eisenvitriol, grüner Vitriol, $FeSO_4 + 7\,H_2O$, *Ferrocarbonat* $FeCO_3$.

Alle Ferroverbindungen sind unbeständig, da sie das Bestreben haben, sich zu oxydieren, in dreiwertige Formen überzugehen.

In dreiwertiger Form bildet das Eisen die beständigen *Ferriverbindungen*, abgeleitet vom *Ferrioxyd* oder Eisenoxyd Fe_2O_3, das schwach basische Eigenschaften hat, daher existieren die Salze des dreiwertigen Eisens mit schwachen Säuren (wie Kohlensäure) nicht.

Die wichtigsten Verbindungen sind: *Ferrihydroxyd* oder Rost $Fe(OH)_3$, *Ferrichlorid* $FeCl_3$, *Ferrisulfat* $Fe_2(SO_4)_3$, *Ferriammoniumsulfat* oder Eisenammoniakalaun $Fe(NH_4)(SO_4)_2 + 12\,H_2O$.

In sechswertiger Form tritt Eisen in saurer Form auf. Die eisensauren Salze oder *Ferrate* sind gebildet nach der Formel H_2FeO_4.

101. Geschichte des Eisens.

Eisen ward von den Kulturvölkern bei ihrem Eintritt in die Geschichte schon in der vielfältigsten Weise verwendet. Wann und wo es zuerst dargestellt wurde, wissen wir nicht. Die Einteilung der Urgeschichte der Menschen in Stein-, Bronze- und Eisenzeit griff zuerst **Horstmann**, später **Taylor** an. Metallurgische Gründe: Die außerordentlich weite Verbreitung der Eisenerze, die leichtere Darstellung des Eisens, die niedrige Temperatur, bei der Eisen verwendungsfähig aus seinen Erzen ausgeschmolzen werden kann (von 700° ab), sprechen dafür, daß Eisen zeitiger oder mindestens gleichzeitig mit der Bronze (Kupfer und Zinn) bekannt war. Daß uns freilich so bedeutend mehr alte Bronzegegenstände als solche aus Eisen erhalten sind, hängt wohl von der größeren Widerstandsfähigkeit der Bronze gegen atmosphärische Einflüsse ab.

In *Ägypten* war Eisen in frühester Zeit, unter den ersten Königen der vierten Dynastie, bekannt; die eigene Eisenindustrie trat aber zurück, da die Ägypter die fertigen Waren vor allem aus *Äthiopien*, dem ältesten Lande der Eisengewinnung, bezogen. Um das Jahr 3000 v. Chr. sind eiserne Werkzeuge, Pflug und Säge bekannt. Die *Assyrer* verwenden vor allem eiserne Waffen, erheben bei den unterworfenen Völkern Eisen als Tribut. Sie kannten wahrscheinlich auch den Stahl. *Israeliten* und *Phönizier* sind frühzeitig mit der Verarbeitung der Eisenerze, die sich in Palästina und am Libanon finden, vertraut. Damaskus pflegte die alte berühmte Waffenfabrikation, Tyrus war die bedeutende Handelsstadt für Eisen- und Stahlwaren. Auch bei den *Chinesen* war Eisen von altersher bekannt. Tschen-kiang erfand schon 1944 v. Chr. die Magnetnadel. Die *Inder* hatten schon vor mehreren tausend Jahren einen sehr guten, be-

rühmten Stahl, heute Wootzstahl genannt. In der Rigveda (vor 1500 v. Chr.) sind Schwerter und Äxte aus Eisen erwähnt. Ein Wunderwerk und metallurgisches Rätsel ist der Lâht zu Delfi (Kutubsäule), eine geschmiedete Säule von 41 cm Durchmesser und etwa 18 m Länge (über dem Boden 6,6 m), etwa 17 000 kg Gewicht, aus dem 9. oder 10. Jahrhundert v. Chr. Sie besteht aus fast chemisch reinem Eisen und ist aus kleinen Stücken zusammengeschweißt. Ebenso berühmt wie der indische Stahl war der persische. Die Griechen verwendeten mehr Kupfer als Eisen, letzteres zu Waffen, Messern und Werkzeugen. Eisengewinnung und Verarbeitung fanden sich vor allem auf Kreta, Cypern, Rhodos. Uralt ist die Eisenindustrie auch in Böotien, Arkadien und Lacedämonien. Die Lacedämonier trugen seit alters eiserne Ringe, und im 9. Jahrhundert v. Chr. führt Lykurg eisernes Geld ein. Die Etrusker hatten Geräte und Waffen aus Eisen. Die römischen Eheringe waren eiserne. Im 5. Jahrhundert v. Chr. war Eisen bei den Römern allgemein verbreitet. In älterer Zeit kam es von Elba, später aus Illyrien, Spanien, Gallien, Britannien, Noricum. Reste alter römischer Eisenbergwerke finden sich in Südengland, an der Ruhr, an der Saalburg bei Homburg.

Aus prähistorischer Zeit sind in Europa auch reiche Eisenfunde gemacht worden zu Hallstadt in Oberösterreich, in den Pfahlbauten der Schweiz, in den Pyrenäen, in Gallien.

In Amerika scheint Eisen vor der Entdeckung ziemlich unbekannt gewesen zu sein.

Zur Geschichte des Eisens siehe die Ausführungen von **O. Vogel** in **Stahl u. Eisen,** z. B. **39, 1617** u. **40, 869.**

102. Eisensorten.

Reines Eisen kann nicht durch Reduktion der Oxyde mit Kohle dargestellt werden, da sich das Eisen bei diesem Vorgang teilweise mit dem Kohlenstoff zu Eisencarbid verbindet. Es wird durch Reduktion mit Wasserstoff in der Hitze erhalten und bildet dann ein graues Pulver, das an der Luft unter Feuererscheinung zu Eisenoxyd oxydiert und daher pyrophorisches Eisen genannt wird. Geschieht aber die Reduktion bei sehr hoher Temperatur, so tritt diese Selbstentzündung nicht mehr ein.

Das technisch dargestellte und verwendete Eisen ist nicht rein, sondern stellt eine Legierung des Eisens mit Kohlenstoff und daneben mit Silicium, Phosphor, Mangan, Chrom, oft auch Nickel, Wolfram und anderen dar. Der Kohlenstoffgehalt kann bis zu 5% betragen und kann mechanisch als Graphit beigemengt oder chemisch gebunden sein: Eisencarbid. Je nach Art und Menge der legierten Bestandteile hat das Eisen technisch wichtige Eigenschaften.

Einteilung der technisch verarbeitungsfähigen Eisenarten: Die Legierungen des Eisens, die technisch verarbeitet werden, werden nach ihrem Kohlenstoffgehalt eingeteilt in:

I. Roheisen, das 2—5% Kohlenstoff enthält. Dieser hohe Kohlenstoffgehalt macht es hart und spröde, erniedrigt aber die Schmelztemperatur auf 1050—1250°. Da das Roheisen ohne vorherige Erweichung schmilzt, ist es nicht schweiß- und schmiedebar.

1. Graues Roheisen bildet sich beim langsamen Abkühlen von Roheisen, das viel Silicium enthält (1—3%) und daher Neigung zum Saigern hat. Ein erheblicher Teil des Kohlenstoffes scheidet sich als schwarze Graphitblättchen aus, deshalb die graue Farbe und geringere Härte und Sprödigkeit. Dieses graue Roheisen dient zur Herstellung von Gußwaren.

2. Weißes Roheisen entsteht bei rascher Abkühlung von Roheisen mit geringem Siliciumgehalt. Der Kohlenstoff bleibt mit dem Eisen verbunden, deshalb ist das weiße Roheisen sehr hart und spröde. Beim Erkalten zieht es sich unregelmäßig zusammen und kann deshalb nicht zum Gießen verwendet werden. Es ist das Ausgangsmaterial für Schmiedeeisen und Stahl.

II. Schmiedbares Eisen enthält 0,1—1,6% Kohlenstoff, es ist schwer schmelzbar (zwischen 1400 und 1600°) aber hämmer- und schmiedebar. Es ist auch viel zäher und fester als das Roheisen. Die Zähigkeit und Dehnbarkeit nimmt in demselben Maße zu wie der Kohlenstoffgehalt und der Gehalt an anderen legierten Stoffen abnimmt. Die Festigkeit nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu, ist aber bei etwa einem Prozent Kohlenstoff am größten und sinkt dann wieder.

1. Schweißeisen ist schlackenhaltig, es wird aus teigigem Zustand heraus zur Abkühlung gebracht.

2. Flußeisen ist schlackenfrei, wird aus geschmolzenem Zustand heraus zur Abkühlung gebracht.

Schweiß- und Flußeisen können beide zu Stahl oder zu Schmiedeeisen verarbeitet werden und ergeben dann Schweiß- und Flußstahl oder Schweiß- und Flußschmiedeeisen.

a) Stahl enthält 0,6—1,6% Kohlenstoff, ist hellgrau, feinkörnig, nicht faserig. Er ist fest, aber weniger zähe als Schmiedeeisen, leichter schmelzend (etwa bei 1400°) und von Natur aus härter, aber auch noch härtbar durch Löschen, das heißt durch Abkühlung, z. B. Eintauchen in kaltes Wasser. Er rostet schwer.

b) Schmiedeeisen enthält unter 0,6% Kohlenstoff und ist bei einem Kohlenstoffgehalt bis 0,3% faserig, bei höherem aber feinkörnig. Es schmilzt bei etwa 1500° und ist sehr weich.

Zu diesen Eisensorten werden oft noch allerlei Zusätze gegeben, um bestimmte Eigenschaften zu erzielen. So enthält das Spiegeleisen, 10—20% Mangan und etwa 5% Kohlenstoff und zeigt großblättriges Gefüge, Ferromangane, die 20—70% Mangan enthalten, sind sehr dicht, fest und hart. Schmiedeeisen wird durch Zusätze von Chrom, Wolfram, Silicium usw. sehr hart.

Zusammengefaßt ergeben sich demnach folgende:

Eisensorten:

Roheisen: 2—5% Kohlenstoff, leicht schmelzend, nicht schmiedbar. Schmelztemperatur zwischen 1050—1250°		Schmiedbares Eisen: 0,1—1,6% Kohlenstoff, schwer schmelzbar, aber hämmer- und schmiedbar. Schmelztemperatur zwischen 1400 und 1600°			
graues Roheisen, mit Graphit, wenig hart und spröde, zur Herstellung von Gußwaren	weißes Roheisen, ohne Graphit, hart und spröde, zur Herstellung von Stahl und Schmiedeeisen	Schweißeisen im teigigen Zustand erhalten		Flußeisen im geschmolzenen Zustand erhalten	
		Schweißstahl, 0,6—1,6% Kohlenstoff, härtbar	Schweißschmiedeeisen, weniger als 0,6%, weich, nicht härtbar	Flußstahl, 0,6—1,6%, härtbar	Flußschmiedeeisen, weniger als 0,6%, weich, nicht härtbar

103. Entwicklung der Eisengewinnungsmethoden.

Das Ziel aller alten Verfahren der Eisendarstellung war die direkte Gewinnung schmiedbaren Eisens aus den Erzen.

Im alten Ägypten wurde das Eisenerz in niederen Gruben mit Hilfe eines Bambusgebläses im Holzkohlenfeuer eingeschmolzen und dann kürzere Zeit noch einmal umgeschmolzen. Das graupige mit viel Schlacke versetzte Eisen wurde dann geschmiedet. Ähnlich war die Eisengewinnung anfangs bei allen alten Kulturvölkern und ist sie heute noch bei primitiven, z. B. afrikanischen Stämmen. Später wurden Schachtöfen aus Ton gebaut, etwa 60 cm bis 1,5 m hoch, von zylindrischer Form, nach oben etwas verjüngt, unten mit zwei Öffnungen: eine für das Gebläse, eine zum Abfließen der Schlacke. Man füllte sie in Schichten, abwechselnd mit Eisenerz und Holzkohle, und erhielt nach mehrstündigem Schmelzprozeß einen Eisenklumpen, der sofort geschmiedet wurde. Ähnliche Öfen werden heute noch in Indien verwendet und sind auf der schwäbischen Alp, in Kärnten und in Belgien ausgegraben worden.

In Europa, bei den Germanen, wurden die Erze zuerst geröstet, um Kohlensäure, Wasser, Schwefel, Arsen zu vertreiben und um die Erze mürbe zu machen, dann schmolz man das schmiedbare Eisen aus den so vorbereiteten Erzen entweder auf offenen Herden, später Renn- (von rinnen) oder Luppenfeuer genannt, oder in Schachtöfen, später Stück-, Wolfs-, Blau-, Plaa- oder Bauernöfen genannt. Die Eisenschmelzstätten befanden sich immer tief im Walde, um Holzkohlen zur Feuerung in reichlicher Menge zu haben.

Auf den Renn- oder Luppenfeuern wurden nur sehr reine, leicht reduzierbare Erze verarbeitet. Der Rennherd besteht aus einer offenen Grube mit Steinen oder Tonwänden umgeben, um Erz und Kohlen zusammenzuhalten. Luft wird durch einfache Blasebälge zugeführt. Es bildeten sich nach und nach zwei besondere Methoden heraus, die schlesische Rennarbeit, bei der das Erz unmittelbar auf gares Eisen verschmolzen wurde, und die pfälzische, bei der zuerst eine rohe, halbgare Luppe erzeugt wurde, die man in einem zweiten Feuer zu garem Eisen verschmolz.

Diese Luppenfeuer haben sich zum Teil sehr lange erhalten: 1778 waren in Thüringen und am Harz noch je eines, in Schlesien 1780 noch siebzehn, 1814 noch vier im Betrieb. In den Pyrenäen, den baskischen Provinzen, in Südfrankreich, auf Korsika ist die sog. Catalanschmiede oder französische Luppenschmiede bis auf den heutigen Tag im Betrieb. Hierbei wird der Röstprozeß nicht wie bei der deutschen Rennarbeit vorher vorgenommen, sondern das Erz wird im Ofen selbst zuerst bis zur Sinterung geröstet und dann erst geschmolzen. Auch in Nordamerika waren im 19. Jahrhundert noch viele Rennherde im Betrieb.

Zur Verarbeitung unreiner, schwer reduzierbarer Erze verwendete man Stücköfen aus Ton, in denen man höhere Temperaturen erreichen konnte. Bei der Rennarbeit und den Stücköfen war das Ergebnis ein großes Stück (Luppe) schmiedbaren Eisens mit ziemlich viel Schlackengehalt. Der Prozeß war sehr unergiebig, denn ein bedeutender Teil des Eisens blieb in der Schlacke zurück.

Ein bedeutender Umschwung in der Eisendarstellung trat nun ein, als man im 15. Jahrhundert begann zum Betriebe der Gebläse die Wasserkraft zu benutzen. Durch die verstärkte Windzufuhr wurde in den Öfen höhere Temperatur erzeugt und es entstand an Stelle der wachsartigen Eisenmasse flüssiges Metall, das zwar als Gußeisen verwandt werden konnte, das aber erstarrt ein sehr sprödes, nicht schmiedbares Produkt ergab und erst nach einer zweiten Schmelzung schmiedbar wurde, dann aber viel besser, gleichmäßiger und reiner war als das alte aus Rennfeuer und Stückofen gewonnene Eisen. Man ging nun also zu der mittelbaren Darstellung des Schmiedeeisens über, indem man in zwei ganz getrennten Prozessen zuerst im Hochofen das Roheisen gewann und aus diesem in den Hammerhütten und Pochwerken durch den Frischprozeß das Schmiedeeisen herstellte. Die Eisenhütten wurden aus dem Walde und von den Bergeshöhen nach den Tälern an die Flußläufe verlegt, um die Wasserkraft für die Blasebälge der Öfen und für die Poch- und Hammerwerke zum Schmieden des Roheisens zu haben. Die Umwandlung der Eisenindustrie war etwa um 1500 beendet.

Die Öfen baute man nun bedeutend höher, zwischen $4^1/_2$ und $5^1/_2$ m hoch, versah sie mit geschlossener Brust, ließ sie ununterbrochen fortbrennen und stach sie etwa alle 2 Stunden ab,

wobei man jedesmal 75—100 kg flüssiges Roheisen erhielt. Diese Öfen waren unter dem Namen „deutsche Floßöfen“ bekannt. Nach und nach entwickelten sich dann die Hochöfen mit allerlei Verbesserungen der Bauart und des Gebläses. Diese Hochöfen wurden aus Steinen als sog. Sumpföfen gebaut, das heißt mit offener Brust und einem Vorherde. Man konnte so von außen her mit Werkzeugen in den Ofen gelangen und brauchte ihn nicht mehr abzustechen. Die ersten Hochöfen scheinen im Anfang des 15. Jahrhunderts am Rhein, im Siegerlande und im Elsaß, in der Eifel und an der Mosel im Betrieb gewesen zu sein. 1444 gab es im Siegerlande 29 „Blasehütten“ (Hochöfen). In Rußland wurde der erste Hochofen 1628 in Tula, in Schlesien 1721 in Kutschau in Betrieb genommen; bis dahin gab es hier nur Luppenfeuer. In Amerika wurde zum erstenmal 1643—1644 in Massachusetts bei der Stadt Lynn Eisen in größerer Menge dargestellt, 8 t in der Woche; aber erst Ende des 17. und Anfang des 18. Jahrhunderts machte hier die Eisenindustrie größere Fortschritte. Im Anfang des 18. Jahrhunderts war noch immer Deutschland das Land, welches das meiste Eisen erzeugte. Im 17. Jahrhundert beginnt man in England die Hochöfen mit rundem Querschnitt zu bauen und erhöht sie auf 9 m. Der runde Querschnitt wird dann im Anfang des 18. Jahrhunderts auch in Nordeuropa: Frankreich, Deutschland, Belgien, Schweden eingeführt, jedoch werden die Öfen nur 8—$8^1/_2$ m hoch gebaut.

Das Roheisen verwandte man sehr bald als Gußeisen. So wurde 1377 in Erfurt die „faule Grete“ gegossen, 1422 wurden im Hussitenkriege gußeiserne Kanonen erwähnt, 1521 erhielt das Heidelberger Schloß gußeiserne Öfen.

Um aus dem Roheisen schmiedbares Eisen zu erhalten, mußte man durch einen zweiten Schmelzprozeß überschüssigen Kohlenstoff, Silicium und Mangan entfernen, oxydieren. Die auf den alten Rennherden und in den Stücköfen gewonnenen Luppen waren zur Verbesserung des Eisens in sog. Löschherden, das heißt Schmiedeessen mit Herden aus Lösche noch einmal unter Windführung ausgeheizt und mit dem Hammer bearbeitet worden. Nun vervollkommnete man diesen Prozeß und nannte ihn Frischprozeß (das Roheisen wurde wieder frisch gemacht). Je nach der Beschaffenheit des Roheisens wurden dabei verschiedene Methoden angewandt. Bei gutem Roheisen genügte ein einmaliges Schmelzen vor einem Windstrahle zwischen Holzkohlen; diese Einmalschmelzerei wurde in Salzburg, Tirol, Oberitalien geübt. Schwerer zu frischendes Roheisen mußte mehrmals geschmolzen werden. Bei der sog. deutschen Frischarbeit, Aufbrechschmiede, Schwabenschmiede oder dem Warmfrischen (vor allem in Baden und Schwaben) wurden die beiden Schmelzprozesse (das „Aufbrechen“ und das eigentliche Frischen) auf demselben Herde vorgenommen, während bei der Wallonschmiede, französischen, rheinischen oder Franche-Comtéschmiede oder dem Kaltfrischen das eigentliche Frischen auf einem zweiten Herde geschah, nach dem das ausgeheizte Roheisen schon wieder erkaltet war. So trat also im 15. Jahrhundert der indirekte Prozeß der Eisengewinnung mit Hochofen und Frischen neben den direkten mit Rennarbeit und Stückofen; aber noch im 17. Jahrhundert war die direkte Eisengewinnung verbreiteter.

Erst mit der Verbesserung der Gebläse und vor allem der Benutzung der Steinkohle an Stelle der Holzkohle begann der Hochofenprozeß die anderen Prozesse der Eisendarstellung zu verdrängen. Der erste, dem es gelang Eisen mit Steinkohle darzustellen, war **Dud Dudley** 1619. Der wirtschaftliche Erfolg war bedeutend: Dudley stellte die Tonne Eisen für 80 M. anstatt für 120 bis 140 M. her, und der Preis sank abermals als **Derby** und **Ford** 1735 die Steinkohle durch Koks ersetzten.

Auch zum Frischprozeß versuchte man nun die Verwendung von Steinkohle. 1784 ließ sich **Henry Cort** ein Patent geben auf ein Verfahren Eisen mit Steinkohle zu frischen, man nannte es den Puddelprozeß (von to puddle = rühren). Auf einem muldenförmigen Herde, der zuerst eine Sandsohle hatte, 1818 aber von **Roger** mit einer Sohle aus Gußeisen versehen wurde, wird das Roheisen mit schlackenbildenden Zusätzen (Eisenoxyd) durch eine darüberstreichende Flamme unter ununterbrochenem Umrühren geschmolzen. Es tritt starke Entkohlung ein, das entkohlte schmiedbare Eisen erstarrt, während das Roheisen und die Schlacken flüssig bleiben, und es bildet sich nach und nach eine Luppe, die dann weiter verarbeitet wird. Das Puddelverfahren wurde im Anfang des 19. Jahrhunderts nur in England angewandt, 1825 wurde es in Deutschland, in der Rasselsteiner Hütte in Neuwied, in Düren, Westfalen, 1827 an der Mosel, um 1830 in Schlesien eingeführt. Um 1820 kommt es nach Frankreich, Belgien, Schweden und Amerika.

Stahl entstand bei der direkten Methode der Eisendarstellung mehr oder weniger durch Zufall, jedoch scheint man nach und nach, und zwar frühzeitig, gelernt zu haben Stahl willkürlich darzustellen. **Agricola** und **Biringuccio** beschreiben im 16. Jahrhundert Stahlprozesse, wodurch eine Art Zementstahl erzeugt wurde, das heißt es wurde weiches, kohlenstoffarmes Schmiedeeisen in einem Bad von flüssigem, kohlenstoffreichem Roheisen, dem „Sauer“, gehärtet und dann in Wasser abgelöscht. Bei der Siegener Rohstahlfabrikation wurde das Roheisen in kleinen Teilen (sog. Heißen) auf einem Herde mit Garschlacke eingeschmolzen, die so erhaltene Luppe (Sprei) wieder in kleinen Stücken mit einer neuen Heiße eingeschmolzen und dann gelöscht. Zementstahl wurde wohl zuerst 1627 in Piemont hergestellt, später aber vor allem in England, indem man weiches Eisen mit Holzkohlenpulver in geschlossenen Tiegeln mehrere Tage lang starkem Feuer aussetzte. Um 1740 erfand der Uhrmacher **Benjamin Huntsman** den Tiegelgußstahl. Er schmolz den Schweiß- und Zementstahl in feuerfesten, geschlossenen Tontiegeln mit Koks um, wodurch er gereinigt gleichmäßig und sehr viel besser wurde. Dies Verfahren wurde nur in England angewandt und bis gegen 1800 geheim gehalten.

104. Neuzeitliche Eisendarstellung.

a) Darstellung des Roheisens.

Die Eisenerze werden in Poch- und Walzwerken zerkleinert und in Haufen, Stadeln, Schacht- oder Gasröstöfen geröstet, wobei Wasser, Kohlensäure usw. verflüchtigt, Sulfide und Arsenide zersetzt, die Erze aufgelockert und oxydiert werden. Dann wird das Erz mit Koks und den Zuschlägen (bei silicatarmen Erzen Sand und Ton, bei silicatreichen Kalkstein) gemischt und durch die Gicht in den Hochofen, in dem sich schon glühender Koks befindet, gefüllt und geschmolzen. Die Verbrennung wird durch Einblasen von Wind stark gefördert. Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts arbeitete man mit kaltem Wind. 1829 verwendete **James Neilson** auf den Clyde-Eisenwerken zum ersten Male erhitzten Wind, wodurch eine große Koksersparnis eintritt.

Der Vorgang ist nun folgender: Im obersten Teile des Hochofens (der Vorwärmzone) wird das Erz gewärmt und getrocknet, in der Reduktionszone wird das Eisenoxyd durch das von unten entgegenströmende Kohlenoxyd zu Eisen reduziert



$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 3\,CO_2 + 2\,Fe\,.$$

In der Kohlungszone nimmt das Eisen Kohlenstoff auf und wird zu leicht schmelzbarem Roheisen, das in der Schmelzzone schmilzt. In der Schmelzzone werden auch aus den unschmelzbaren Verunreinigungen der Eisenerze und den zugegebenen Zuschlägen leichtflüssige Silicate, die Schlacke gebildet. Diese schützt das Roheisen in der heißesten Zone, der Verbrennungs- oder Oxydationszone, wo die Gebläseluft eintritt, vor der Oxydation. Im untersten Teile des Hochofens sammelt sich das geschmolzene Roheisen an und wird von Zeit zu Zeit abgelassen. Die Schlacke schwimmt auf dem Roheisen und fließt durch eine seitliche Öffnung ab.

Die aus der Gicht des Hochofens abziehenden Gichtgase benutzt man meist zur Heizung der Winderhitzungsapparate. Die Hochöfen haben eine Höhe von 15—25 m, in Amerika bis zu 30 m, bei einem Durchmesser zwischen 3 und 6 m. Sie werden immer wieder nachgefüllt und brennen ununterbrochen viele Jahre fort.

Ein englischer Hochofen gab (nach **Beck**) täglich im Jahre 1750 eine halbe, 1850 etwa 14, 1899 aber 78 t. Ein Ofen in Deutschland lieferte 1899: 244, in Pittsburg 700 t Roheisen.

b) Darstellung des Schweiß- und Flußschmiedeeisens.

Schmiedbares Eisen wurde in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts noch vorwiegend durch Herdfrischen hergestellt. Nach und nach aber führte sich der Puddelprozeß immer mehr ein, und das Herdfrischen verschwand mehr und mehr. Heute wird es vorwiegend nur noch in Schweden und im Ural angewandt. Der Puddelprozeß wurde durch die Benutzung der Gichtgase der Hochöfen zum Frischen (eingeführt von **Faber du Faure**) und durch den Ersatz der Handarbeit beim Rühren durch mechanische Einrichtungen erheblich verbessert. Die nach dem Entkohlungsprozeß des Frischens entstandene Luppe wird glühend ausgehämmert und ausgewalzt, um die Schlacken auszupressen und es entsteht ein Stück Schweißschmiedeeisen.

Flußschmiedeeisen erhält man durch das sog. Bessemerverfahren, den Windfrischprozeß. 1857 gelang es **Henry Bessemer** in Sheffield in der von ihm konstruierten „Birne" (oder Konverter) geschmolzenes Roheisen zu entkohlen ohne Anwendung von Brennstoff, nur mittels vom Boden aus eingeblasener komprimierter Luft. Es verbrennen dabei Kohlenstoff, Silicium usw. zuerst mit kleiner, dann sehr großer und am Schluß wieder mit kleiner Flamme. Wenn der Verbrennungsprozeß beendet ist, wird das Gebläse abgestellt, die Birne, die um eine Achse drehbar ist, geneigt und das geschmolzene Eisen ausgegossen.

Im Juli 1858 wurde der Bessemerprozeß zu Edsken zum erstenmal ständig eingeführt. 1860 wurde der Konverter in Birnenform patentiert. 1861 erbaute Krupp das erste Bessemerwerk. Der Prozeß machte sofort die größten Fortschritte. Die Birnen faßten zuerst $^1/_2$ t, später $2^1/_2$ t, in den achtziger Jahren 10 t Roheisen, die in 20 Minuten, in Amerika sogar in 12 Minuten, in schmiedbares übergeführt werden.

Unangenehm wurde beim Bessemerprozeß empfunden, daß man nur phosphorfreies Eisen verwenden konnte, da der Phosphor beim Prozeß nicht verbrennt und das Eisen brüchig macht. Nun enthalten aber die meisten Erze Phosphor, und man mußte deshalb bedacht sein, den Prozeß so umzugestalten, daß der Phosphor beseitigt wird. Dies gelang 1878 **Sydney Gilchrist Thomas** dadurch, daß er an Stelle des bis dahin verwandten sauren Futters (anfangs Ganister = 93% Kieselsäure, dann feuerfeste Formsteine) basisches Futter, und zwar magnesiahaltigen Kalkstein (gebrannter Dolomit mit Teer als Bindemittel) in die Birne einlegte. Dadurch wird der Phosphor in Calciumphosphat übergeführt und geht in die Schlacke. Diese Schlacke, die etwa 50% Calciumphosphat enthält, dient, feingemahlen, als Düngemittel (Thomasmehl).

Der basische Thomasprozeß verbreitete sich vor allem in Deutschland von Hörde und Ruhrort aus, während der saure Bessemerprozeß in England, wo es vorwiegend phosphorarme Eisenerze gibt, Verwendung fand.

Seit 1888 verdrängte das durch Windfrischen gewonnene Flußeisen das Schweißeisen immer mehr, da es billiger und bequemer darzustellen war. Das Puddeleisen wird nur noch verwendet, wenn es auf Weichheit und Schweißbarkeit ankommt. In Deutschland bestehen noch etwa 1000 Puddelöfen.

c) Darstellung des Stahls.

Stahl, und zwar Flußstahl, erhält man beim Windfrischprozeß, also Bessemer- und Thomasprozeß, nach dem schwedischen Verfahren, indem man das Gebläse abstellt, wenn die Flamme am mächtigsten geworden ist. Beim englischen Verfahren versetzt man das in der Birne hergestellte Schmiedeeisen mit Roheisen und läßt den Wind noch einmal zur Verschmelzung durchgehen; es tritt also ein Rückkohlungsprozeß ein, während man beim schwedischen Verfahren die Entkohlung nicht bis zur Bildung von Schmiedeeisen kommen läßt.

Ebenfalls Flußstahl ergibt das sog. Siemens-Martinverfahren. Den Gebrüdern **Emile** und **Pierre Martin** gelang es 1864 in Sireuil bei Angoulême unter Benutzung des Siemensschen Regenerativofens Gußeisen und Schmiedeeisen zu Stahl zusammenzuschmelzen. Man verwendete dazu Schmiedeeisenabfälle (Schrottverfahren) und auch Erzzuschläge (Siemens' Erzstahlprozeß). In neuerer Zeit ist das Siemens-Martinverfahren sehr ausgearbeitet worden in bezug auf größeres Ausbringen, Kosten- und Materialersparnis und Verbesserung des Produktes. So wird beim Bertrand-Thielschen Verfahren das Schmelzen und Frischen in zwei getrennten Martinöfen, von denen der eine höher liegt, vorgenommen. Im oberen Ofen werden Roheisen und Schmiedeeisenabfälle vorgefrischt und dann in den unteren abgelassen, in dem sich reines Roheisen befindet.

Schweißstahl wird gewonnen durch Herdfrischen und Puddeln, wenn man die Entkohlung nicht bis zur Schmiedeeisenbildung gehen läßt oder durch Kohlung des Schmiedeeisens als Zementstahl, indem Schmiedeeisen mit Kohlepulver in Tonkästen geglüht wird. Zur Reinigung wird dieser Zementstahl umgeschweißt und ausgereckt (Gerbstahl) oder aus Tiegeln umgegossen (Tiegelstahl).

Beim Tempern werden gegossene Eisenstücke aus weißem Roheisen mit Eisenerzen zusammen in Tiegeln erhitzt.

Zum Tempern oder Härten von Schnellarbeitsstahl erhitzt man das mit Wasser befeuchtete, mit Borsäure bedeckte Stück zuerst bis zu deren Umwandlung in ein Glas, wiederholt dieses Erhitzen gegebenenfalls, steigert die Erwärmung dann bis zur Weißglut und schreckt das Stück ab. **(A. P. 1 190 937.)**

Seine Härte und Sprödigkeit erhält der Stahl dadurch, daß man ihn aus dem glühenden Zustand durch Eintauchen in kaltes Wasser abhärtet (Löschen). Der Härtegrad ist um so höher, je stärker der Stahl erhitzt und je kälter die Flüssigkeit ist, in die er getaucht wird. Um nun den Härtegrad zu regulieren, läßt man den Stahl an, das heißt man erwärmt ihn nach dem Löschen noch einmal. Je stärker man ihn dabei erwärmt, desto mehr lassen Sprödigkeit und Härte nach. Beim Anlassen entstehen, je nach dem Wärmegrad, verschiedene Farben, die Anlaßfarben, an denen man dann den Härtegrad erkennen kann.

Über die elektrischen Eisen- und Stahlgewinnungsmethoden siehe die Spezialliteratur.

105. Eisen- und Stahlhärtung. Literatur und Allgemeines.

Reiser, Das Härten des Stahles. Leipzig, 1906. — Schön, F., Die Schule des Werkzeugmachers; und die betreffenden Kapitel in den Werken über metallurgische Technologie, z. B. von Thallner, Ledebur, Kick u. a.

In **Werkstattstechnik 14, 170** bringt **C. Scholz** praktische Winke für die Ausrüstung und den Betrieb einer Härterei. Vgl. auch die Angaben in **Z. f. Dampfk.-Betr. 1918, 38.**

Die neueren Verfahren zur Härtung von Stahl und Eisen beschreibt **Hacker** in **Metalltechn. 1920, 129.**

Das Härten von Metallsägeblättern beschreibt **Berger** in **Metalltechn. 1920, 162.**

Die Naturhärte des Eisens, das heißt der Härtegrad, den das Eisen vor dem künstlichen Härten besitzt, ist abhängig von der Menge des im Eisen gebundenen Kohlenstoffs, von der Carbidkohle und vor allem der Härtungskohle. Härtend wirken außerdem Zusätze von Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Silicium und Phosphor. Bei hartem Stahl ist das Korn fein, mattglänzend und dunkel. Da durch große Naturhärte, sei sie durch hohen Kohlenstoffgehalt oder durch Zusatz anderer Substanzen erzeugt, aber auch Schweiß-, Schmiede- und Dehnbarkeit ungünstig beeinflußt werden, härtet man den Stahl künstlich. Natur- und Kunsthärte geben dann die Gesamthärte. Unter Härtung versteht man den Vorgang der Abschreckung des auf 700—800° erhitzten Stückes, z. B. in kaltem Wasser. Stahl erreicht dabei die Glashärte, ein Härtegrad, der für die meisten Verwendungszwecke zu hoch ist. Deshalb wird der Stahl „angelassen", das heißt er wird von neuem erhitzt. Je höher die Temperatur beim Anlassen ist, desto mehr werden Spannung und Sprödigkeit beseitigt, aber auch die Härte wird wieder vermindert.

Je nachdem, ob man den Stahl zur Erzielung größerer Härte bei höherer Temperatur härtet oder auf die Zähigkeit das Hauptgewicht legt und dann niedere Temperaturen anwendet, unterscheidet man die Zähveredelung des Stahles von seiner Zähvergütung. Dasselbe Ziel läßt sich durch Änderung der Anlaßtemperaturen erreichen. Durch derart richtig geleitete Wärmebehandlung vermag man aus 0,7—1,6% Mangan enthaltenden Maschinenstählen wertvolle Ersatzprodukte für Spezialstähle zu erhalten. **(T. Janos, Stahl u. Eisen 1918, 567.)**

Um die Spannung zu verringern, ist es vorteilhaft, die Stahlgegenstände vor dem Härten langsam auf Rotglut vorzuerhitzen und in schlechte Wärmeleiter (Holzkohlenpulver, Sand usw.) eingebettet abkühlen zu lassen. Die Spannung entsteht dadurch, daß sich beim Ablöschen die

äußeren Schichten des Stahlstückes stark zusammenziehen und großen Druck auf die inneren Schichten ausüben. Ist nun der Stahl sehr hart, so kann durch diese Spannungsverhältnisse leicht ein Springen eintreten. Durch die Härtung verringert sich das spez. Gewicht und vergrößert sich das Volumen, da sich der Stahl bei der plötzlichen Abkühlung nicht mit derselben Geschwindigkeit zusammenziehen kann, mit der er seine Wärme abgibt. Diese Volumenänderung ist um so größer, je höher der Kohlenstoffgehalt und die Härtungstemperatur ist und je rascher der Stahl abgekühlt wird. Es hängt damit das „Abschütten" des Stahles zusammen, das heißt die dünne Schicht Hammerschlag, die den Stahl bedeckte, springt infolge verschiedener Kontraktion ab. Weicher Stahl schüttet weniger ab als harter, weil bei ihm die Volumenvergrößerung geringer ist.

Die richtige Härtungstemperatur des Stahles, die sich nach dem Kohlenstoffgehalt richtet, liegt zwischen 700—900°, das ist zwischen dunkler und heller Kirschrotglut. Im allgemeinen gilt für das Erhitzen: Je länger die Glühdauer, desto tiefer die kohlenstoffhaltige Schicht, je höher die Temperatur, je feiner das härtende Material und je inniger dessen Berührung mit dem Eisen ist, um so schneller ist der Prozeß beendet. Überhitzt ist der Stahl, wenn er zu hoch, aber nicht bis zum Funkensprühen erhitzt wurde. Er erleidet dabei keine chemischen, wohl aber mechanische Veränderungen, erhält grobkrystallinische Struktur und ist daher spröde. Verbrannt nennt man den Stahl, wenn er unter Luftzutritt zu hoch, bis zum Funkensprühen erhitzt wurde. Dadurch gibt er bis zu einer gewissen Tiefe Kohlenstoff ab, nimmt Sauerstoff auf und wird beim Verarbeiten rissig, da die Kohäsion der Stahlteilchen vermindert ist. Abgestanden wird der Stahl, wenn er bei der richtigen Temperatur zu lange und zu oft erhitzt wurde und dadurch Kohlenstoff verloren und Sauerstoff aufgenommen hat. Sehr leicht stehen Chrom- und Wolframstähle ab, da sich Chrom und Wolfram leicht oxydieren.

Zum Erhitzen des Stahles für den Härtungsprozeß wurde früher nu das Schmiedefeuer: eine ausgemauerte Feuergrube mit Gebläsewind von unten oder von der Seite, verwendet. Das Schmiedefeuer wird möglichst mit Holzkohle unterhalten, die weniger Schlacke gibt und den Stahl nicht so leicht überhitzt. In neuerer Zeit werden Schacht- und Muffelöfen, zum Teil mit Gasheizung, und auch elektrische Härtungsöfen an Stelle des Schmiedefeuers benutzt.

Das Ablöschen geschieht in einem Trog mit kaltem Wasser, in den der Gegenstand so gleichmäßig und schnell als möglich in die Mitte und ohne an den Wandungen anzustoßen gebracht wird, damit die Abkühlung einheitlich erfolgt. Um den beim Ablöschen entstehenden Dampf zu beseitigen, der sich zwischen Stahl und Wasser befindet und so die Abkühlung behindert, benutzt man auch fließendes Wasser oder leitet das Wasser, von unten her unter Druck in den Trog, oder läßt es auch von oben her aus einer Brause herabsprühen.

In **Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1876, 84** veröffentlicht **A. Jarolimek** eine heute noch lesenswerte ausführliche Abhandlung über das Härten von Stahl nach den damals üblichen Verfahren durch langsames Eintauchen, Strahl- und Spritzhärtung und schließlich über das Härten mit Wasserstaub.

Zur Verhinderung der Oxydation überzieht man den Metallgegenstand vor dem Glühen zweckmäßig mit harter Seife, die beim Glühen eine schützende Oberfläche von Kohlenstoff bildet. Um die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers zu erhöhen, setzt man ihm Säuren nach **Polyt. Notizbl. 1865, Nr. 5** z. B. salpetersäurehaltige 10proz. wässerige Schwefelsäure oder Salze zu.

Nach **D. R. P. 344 714** wird das Abbröckeln der Härtemassen durch einen Schutzüberzug aus Lehm, Sand und Wasserglas verhindert.

Das Siegfriedsche Verfahren zum Härten des Stahles mit Kochsalz, Kalisalpeter und anderen Salzen ist in **Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1873, Nr. 50** beschrieben. Der Kongreß bezahlte seinerzeit 10 000 Dollars für das Benützungsrecht der Methode.

Man erhitzt z. B. den Stahl bis zur Kirschrotglut, überstreut ihn fortgesetzt mit Seesalz, ersetzt es dann durch ein Gemisch aus gleichen Teilen Seesalz, Kupfervitriol, Salmiak, kohlensaurem Natron und Salpeter, erhitzt von neuem und bearbeitet das Stück, bis es die richtige Gestalt erlangt hat. Dann erhitzt man langsam zur Rotglut und taucht es in ein Bad, das in 3,7 l Regenwasser 42,4 g Alaun, die gleiche Menge Soda und Kupfervitriol, 28,3 g Salpeter und 169,8 g Kochsalz gelöst enthält. **(Polyt. Notizbl. 1875, 224.)**

Um die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers zu vermindern, setzt man ihm Seife, Kalkmilch, Spiritus, Gummilösung usw. zu. Sehr harter Stahl wird ebenso wie Gegenstände, die langsam abkühlen sollen, in Bädern hoher Wärmekapazität und hoher Wärmeleitfähigkeit gelöscht. Man verwendet dann Quecksilber oder schmelzflüssige Metallbäder, z. B. nach **D. R. P. 65 082** (vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 700)** die geschmolzene Legierung von 10 Tl. Zinn und 6 Tl. Blei oder Öle, Fette und kohlenstoff- oder stickstoffhaltige Bäder **[109]**.

Über das Härten von Stahl durch Eintauchen in die verschiedensten Flüssigkeiten: reines Wasser, Kochsalz-, Schwefelsäure-, Sodalösungen, die kochend oder kalt angewendet werden, ferner in Quecksilber und Rüböl siehe das Referat von Haedicke über eine Arbeit von H. le Chatelier, Stahl u. Eisen 1904, 1244.

Über das Härtungsvermögen der verschiedenen Härtungsflüssigkeiten für Stahl siehe **J. A. Brinell, Baumaterialienkunde 1900, Heft 19—23.**

106. Härtungsverfahren: Selbsthärtender und Werkzeugstahl.

Verschiedene Vorrichtungen und Öfen zum Härten und Anlassen von Stahlwaren sind z. B. in **D. R. P. 262 971, 264 803, 257 884, 258 607** beschrieben.

Über ein Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit des Stahles durch zweimaliges Erhitzen, und zwar das erstemal auf sehr hohe Glühhitze mit folgendem Abschrecken, das zweitemal auf eine Temperatur, von der man den Stahl noch abschrecken kann, ohne eine eigentliche Härtung hervorzurufen, siehe D. R. P. 92 018.

Die Herstellung harter gußeiserner Gegenstände durch Härtung nicht wie bisher beim Guß, sondern nach dem Guß und nach der Bearbeitung durch Erhitzen bis zum Haltepunkt und folgendes Abschrecken in Wasser oder anderen Flüssigkeiten ist in **D. R. P. 324 584** beschrieben.

Zum Härten und Anlassen von Stahl kühlt man ihn nach D. R. P. 133 011 in erhitztem Zustande in einem Wasserbade bis zu einem gewissen Grade ab, taucht sodann in Öl und erhitzt mit diesem zusammen bis zur Anlaßtemperatur, dann wird der Stahl in Sägespänen langsam abgekühlt.

Die Beschreibung des Verfahrens zum Härten von Messerklingen und Springfedern findet sich in dem Buche von F. Schön. Die Schule des Werkzeugmachers und das Härten des Stahles.

Über das Härten kleiner Stahlteile, beispielsweise der Messer von Bleistiftspitzern, wird in Elektrochem. Zeitschr. 18, 206 berichtet.

Ein Verfahren zum Härten von Scherenklingen, bei dem die nach außen liegende Seite der fertigen Schere zuerst mit der Härteflüssigkeit in Berührung kommt, so daß sich diese beim folgenden Umdrehen des Werkstückes besser abkühlt als die innere Seite, wodurch die Gegeneinanderfederung der Klingen erhalten bleibt, ist in **D. R. P. 165 940** beschrieben.

Zum Härten von Gewehrläufen taucht man das Mündungsende nach luftdichtem Abschluß der anderen Öffnung bis zum völligen Abkühlen in die Kühlflüssigkeit, und zwar auf eine Länge von etwa 10 mm, so daß die besonders dem Reißen ausgesetzte Mündung gefestigt wird, ohne daß das spätere Richten des Laufes Behinderung erfährt. Diese Gewehrläufe sollen die doppelte Lebensdauer der ungehärteten Läufe haben. **(D. R. P. 288 922.)**

Über die Härtung der Münzstempel veröffentlicht v. Haindl, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1877, 124, eingehende Mitteilungen.

Über kunstgerechtes Härten von Werkzeugen siehe O. Hildebrand, Neueste Erf. u. Erf., 1911, 3.

Vorschriften zum Härten eines Gewindebohrers und einer Reibahle finden sich in **Z. f. Dampfk. Betr. 1918, 38.** — Siehe auch **Elektrochem. Zeitschr. 18, 206.**

Ein Verfahren zur Erzielung verschiedener Härte- und Zähigkeitsgrade, z. B. von Eisenbahnschienen, durch verschieden tiefes Eintauchen der zu härtenden Stücke in Öl- bzw. Wasserbäder, wodurch es möglich wird, Schienen aus weichem Stahl zu erzeugen, die bruchfester sind als jene aus hochkohlenstoffhaltigem Stahl, ist in **D. R. P. 262 970** beschrieben.

Zur Herstellung blanker, zugfester, nicht gehärteter, kleiner Eisengegenstände (Hufnägel) bringt man kohlenstoffarmes, durch Kühlen nicht härtbares Eisen nach D. R. P. 189 339 bei schwacher Rotglut in die gewünschte Form, kühlt rasch auf 100° ab und schmiedet, ehe eine Oxydation stattfinden kann, fertig.

Über eine Vorrichtung zum Härten und Anlassen von in ihrer äußeren Form fertiggestellten Stahlschreibfedern siehe **D. R. P. 293 796.**

Spezialstähle für die chemische Industrie bespricht das **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1922, 83.**

Selbsthärtestähle und Schnelldreh- oder Schnellarbeitsstähle sind Stahlsorten, die nicht der Härtung und des Ablöschens bedürfen, sondern durch Legierung von Natur aus sehr hart und zu Werkzeugen geeignet sind. Es sind 4—6fach legierte Spezialstähle, verschieden zusammengesetzt aus Eisen, Kohlenstoff, Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadin. **[112 ff.]** An härteerzeugender Wirkung kommt 0,1% Silicium 0,7% Kohlenstoff gleich, aber erst 5% Silicium sind imstande, einen härteren Stahl zu geben, als er durch Kohlenstoff allein erzeugt werden kann. 9% Chrom erzeugen eine größere Härte als sie Hartguß besitzt, und auch Nickel erhöht in einer Menge bis zu $24^1/_2$% zugesetzt die Härte wesentlich, ebenso auch Mangan bis zu 7% bei Abwesenheit von Kohlenstoff. Verf. bespricht ferner den Unterschied zwischen Schneide- und Abnutzungshärte und beschreibt schließlich die Herstellung von Schnelldrehstählen. **(H. Wedding, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1902, 175.)**

Über stahlhärtende Metalle (Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän) siehe **Chem. Zeitschr. Leipzig 1905, 217** und den Abschnitt „Eisenlegierungen".

Bei der Härtung der Werkzeugstähle mit 0,60—1,50% Kohlenstoff muß rasches Erhitzen vermieden werden, um die durch Ungleichmäßigkeit der Temperatur bewirkten Nachteile zu verhindern, während zu langes Erhitzen andererseits zur Bildung ungewöhnlich großer Körner und dadurch zu geringer Festigkeit führt. Die Abkühlung soll zur Erzielung des martensitischen Gefüges so schnell wie möglich, je nach dem gewünschten Zweck in Wasser, Salzlösungen oder Zylinderöl erfolgen, wobei nach **A. Stadeler** die Erfahrung lehrt, daß die Härtezahl um so größer wird, je dünner das Material war. Bei Werkzeugstählen mit größeren und kleineren Querschnitten müssen dementsprechend zur Erzielung gleicher Härte die dickeren Proben von höheren Temperaturen herunter abgeschreckt werden, als die dünneren. **(Stahl u. Eisen 35, 1232.)**

Zum Verstählen von Eisen bestreut man die Oberfläche des Weicheisengegenstandes mit einer Mischung von 10 Tl. Chromoxydkalk und 1,6 Tl. Kohle oder 10 Tl. chromsaurem Calcium und 2,5 Tl. Kohle oder 10 Tl. wolframsaurem Calcium und 1,4 Tl. Kohle usw. und erhitzt in einem Muffelofen auf etwa 1000°, wobei sich unter Abdestillierung des Alkalimetalles, das gewonnen werden kann, die Oberfläche des Eisens mit dem Metall der betreffenden Metallsäure legiert, so daß jene große Härte und Widerstandsfähigkeit besonders gegen Rost erlangt. **(D. R. P. 69 704.)**

Zur Härtung von Stahl, der geringe Mengen Chrom, Nickel und Mangan enthält, verwendet man nach **D. R. P. 185 964** ein Abkühlungsbad von Phenol und Öl.

Nach **D. R. P. 152 712** erreicht ein Stahl mit 0,12% Kohlenstoff und 7% Nickel durch bloße Zementierung, bis seine Oberfläche etwa 0,8% Kohlenstoff enthält, die Härte von künstlich gehärtetem Stahl.

107. Allgemeines über Einsatzhärtung, Zementierverfahren. Lokales Härten, Abdeckmittel.

Einsatzhärtung nennt man einen Härtungsprozeß, bei dem ein weicher, kohlenstoffarmer Stahl vor der eigentlichen Härtung einer Kohlung (Zementation) unterworfen wird. Der erhitzte Stahl wird dabei mit kohlenstoffabgebenden Substanzen, den Härtungs- oder Zementierpulvern, bestreut, im Schmiedefeuer bis zur Härtungstemperatur gebracht und abgelöscht. Die Härtungsmittel können auch als Brei aufgetragen oder als Bäder, in die der Stahl eingetaucht wird, verwendet werden. Kleinere Gegenstände werden dabei in Blechkästen mit dem Zementiermittel eingesetzt und geglüht, daher der Name „Einsatzhärtung". Verwendet wird diese Methode für Gegenstände, die sehr hart sein sollen, ihrer Form und Größe halber, aber schwierig zu härten sind. Die Zementation des Eisens beginnt bei schwacher Rotglut, schreitet von außen nach innen fort, indem sich Kohlenstoff und Eisenteilchen verbinden, ohne flüssig geworden zu sein, und wenn der Prozeß lange genug gedauert hat, ist das ganze Eisen ziemlich gleichmäßig mit Kohlenstoff durchsetzt.

Die Zementier- oder Härtemittel bestehen aus Kohlenstoff in Form von Ruß und Holzkohle, aus stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Substanzen: wie Cyankalium, Blutlaugensalz, Kalkstickstoff, Carbiden und aus tierischen Stoffen, wie Leder, Knochen, Horn, Klauen usw.

Als Zusätze und Bindemittel werden Harze, Fette, Öle, Wachs, Kohlenhydrate, Cellulose usw. benutzt, die leicht verkohlen und zum Teil die Oxydation verhindern; fallweise werden ferner Salpeter, Kochsalz, Glas usw. zugegeben. Diese Härtungsart bedingt in den meisten Fällen zu gleicher Zeit auch ein Färben, und zwar erhält man durch Einsetzen der Metallteile in fein pulverisierte Lederkohle eine bläulich-schwarze marmorierte Färbung, während bei Verwendung von Hornspänen eine graue Oberfläche resultiert. Durch Abschrecken der so geglühten Eisen in kaltem Wasser wird die graumarmorierte, politurfähige Oberfläche der englischen Werkzeuge erhalten.

Man kann den Zementierungsprozeß mit bestimmten Kohlenstoffmengen auch so leiten, daß bei richtiger Abkühlung eine harte Oberfläche entsteht, während der Kern des Materials weich bleibt. Die Zementierung mittels Holzkohle, Anthracit, Zuckerkohle, Ledermehl oder einem Gemisch von Bariumcarbonat und Holzkohle, ist besonders wichtig für die Erzeugung von Ketten, Bolzen, Zapfen und Wellen, für Fahrrad- und Automobilfabriken und vollzieht sich in besondere Tiefe des Gegenstandes, wenn man gleichzeitig oder folgend Ammoniakgas auf die Stücke einwirken läßt und dadurch den Stickstoffgehalt, z. B. des Ledermehles, erhöht. Nähere Angaben über die Zwillingsbildung bei Stäben, die man im Ammoniakstrom auf 550° erhitzt, und theoretische Einzelheiten bringt **G. S. Scott** in **Metallurgie 1907, 715.**

Zum Härten von Drähten, Eisen oder Blechen erhitzt man sie innerhalb eines kohlend wirkenden Bades, das nachträglich als Kühlflüssigkeit dienen kann, mittels des elektrischen Stromes. (D. R. P. 157 683.)

Über lokale Härtung von Stahl mit Hilfe einer mit der zu härtenden Stelle nur in unvollkommener Berührung stehenden Elektrode und rasche Abkühlung der stark erhitzten Stellen siehe D. R. P. 142 600.

Über ein elektrisches Stahlhärtungsverfahren siehe auch D. R. P. 157 206.

Zum Überziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Übertragung von Stoffen, also z. B. zur Oberflächenhärtung von Eisen mittels Kohle, bildet man zwischen dem zu übertragenden und dem zu überziehenden bzw. zu härtenden Stoff einen elektrischen Lichtbogen, in letzterem Falle unter Verwendung von Kohle als eine der Elektroden. **(D. R. P. 139 594.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Schiffspanzern oder anderen Gegenständen aus Stahl oder Stahllegierungen mit einer oder mehreren oberflächlichen mehr oder weniger tiefen stärker gekohlten Zonen oder Schichten ist durch Einbettung der Gegenstände in eine körnige, kohlenstoffhaltige Substanz gekennzeichnet, die gestattet, daß Kohlungsgase, die unter dem Druck von mehr als einer Atmosphäre stehen, durch sie hindurch zur Wirkung auf den Stahlgegenstand gelangen. Durch Wahl des Druckes und der Temperatur der Kohlungsgase vermag man, je nach dem Bestimmungszweck des Gegenstandes, verschieden tiefgehende Zementierungszonen zu erhalten. **(D. R. P. 244 454.)**

Ein Verfahren zur Einsatzhärtung von Eisen und Stahlgegenständen unter Benützung einer dickflüssigen oder teigartigen Härtemasse ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit ihr überzogenen Gegenstände mit einer aus feuerbeständigem Material bestehenden, mit einem Härtemittel getränkten Binde umwickelt und das Ganze mit einer hitzebeständigen Masse umgibt, die Asbest, Glimmer oder andere feuerbeständige Körper enthält. Nach der beliebig im offenen Feuer oder in der Muffel beendeten Zementierung wird die Umhüllung abgeklopft, worauf man die Gegenstände wie üblich in Wasser oder Öl kühlt. **(D. R. P. 269 545.)**

Um zu verhindern, daß die Zahnräder bei der Einsatzhärtung an ihren Stirnflächenkanten Kohlenstoff aufnehmen, setzt man eine Beilage von Asbestpappe ein. **(D. R. P. 281 944.)**

Vgl.: Verfahren der Einsatzhärtung mittels pulverförmiger Härtemittel in stehenden, nach unten entleerbaren Retorten, bei der die Werkstücke mit dem Härtemittel in Behälter aus Pappe oder Holz, die evtl. einen nicht verbrennbaren Seitenrand enthalten, eingepackt werden, so daß beim Glühen Boden und Deckel herausbrennen bzw. man den Blechrand vor Beginn des Glühens nach oben herauszieht, wobei in jedem Falle der Luftsauerstoff der Retorte durch das brennbare Material verzehrt wird. **(D. R. P. 284 859.)**

Ein Zementier- und Härteverfahren unter Anwendung leicht abdunstbarer Salze ist dadurch gekennzeichnet, daß im Härteraum des in **D. R. P. 312 151** beschriebenen Ofens außer der Bleischicht und den leicht verdunstbaren Stoffen (Kochsalz, Kalisalpeter) und außer der durch einen Rost von ihr getrennten, als Einbettungsmaterial für die zu härtenden Gegenstände dienenden Kohlenschicht noch eine dritte Lage, bestehend aus Hartgußspänen und Sand oder Glaspulver aufgebracht wird, die zu einer das Härtebad abschließenden Decke zusammenbackt. Man erhält so schon im dritten Teil der sonst üblichen Zeit bei einer Härtetemperatur von 800—900° Hartschichten von 1—1,5 mm Dicke. **(D. R. P. 312 540.)**

Ein Verfahren zur Erzeugung von Zementstahl durch Packung der Stäbe in eiserne, mit kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Körpern gefüllte Kisten, deren Inhalt man vor dem luftdichten Verschließen und Erhitzen geringe Mengen Magnesium oder anderer leicht oxydabler Stoffe zusetzt, zu dem Zwecke, um den während des Erhitzens abgespaltenen Sauerstoff zu binden und dadurch die Einwanderung des Kohlenstoffes in den Stahl zu begünstigen, ist in **D. R. P. 152 276** beschrieben.

Zur Beförderung des Eindringens und der Verteilung des Kohlenstoffes in den zu zementierenden Stahl setzt man den Zementierungsgemischen gleichzeitig mit Mangansulfat oder -carbonat Borate oder andere Borverbindungen der Metalle der Eisengruppe, z. B. des Nickels oder des Wolframs, zu. **(D. R. P. 248 256.)**

Verfahren und Ofen zur Einsatzhärtung von kalibrierten und gravierten Walzen oder Richtrollen, die während der Drehung in der Hitze mit einem pulverförmigen Härtemittel bestreut werden, sind in **D. R. P. 286 464** beschrieben. Vgl.:

Vorrichtung zum Härten der Oberfläche von Eisen- und Stahlwaren durch Zementation und Einführen von Metallen (Chrom) in die Oberfläche mittels des elektrischen Stromes im Vakuum. **(D. R. P. 270 535.)** Ferner:

Selbsttätige Vorrichtung zum Härten bzw. Ofen zur Oberflächenkohlung von Eisen- und Stahlwaren, insbesondere von Werkzeugen. **(D. R. P. 262 971** und **264 803.)**

Bei der Einsatzhärtung eiserner Gegenstände verpackt man sie nach dem Aufbringen des Härtemittels in kalk- und tonerdefreien, durch Glühen von organischen Bestandteilen befreiten Kießsand. **(D. R. P. 254 126.)**

Um Eisenteile partiell zu härten, bestreicht man die nicht zu härtenden Stellen nach **Techn. Rundsch. 1910, 275** mit einem dünnen Brei, der aus Schlemmkreide oder Ton besteht, läßt die Masse langsam trocknen und setzt die Teile in Knochenkohle, Horndrehspäne oder Lederkohle eingebettet in die eisernen Einsatzbehälter, deren Deckel mit Lehm luftdicht aufgesetzt sind. Nach dem Glühen nimmt man die Eisenteile heraus, schreckt sie in Wasser ab und erhält in den meisten Fällen eine sehr politurfähige, grau marmorierte Fläche. Wenn nur eine sehr dünne harte Schicht hergestellt werden soll, kann man die kohlenstoffhaltigen Substanzen auch in weniger empfehlenswerter Weise aufstreuen oder in Breiform aufstreichen, worauf man glüht und härtet.

Die in irgendeiner Weise zementierten Eisen- oder Stahlwaren werden kalt an den besonders zu härtenden Stellen mit einer gut haftenden, mehr oder weniger dickflüssigen, kohlenstoffhaltigen Masse überzogen, unter Belassung des Überzuges in einem schmelzflüssigen Salzbad auf Schmiedehitze erwärmt und sodann bearbeitet. Auf diese Weise umgeht man das nochmalige Einpacken der nach der Einsatzhärtung behufs einer weiteren Umformung durch Schmieden dem Feuer auszusetzenden Gegenstände, ohne dabei die vorhandene Härte bzw. Kohlung zu verringern. Ferner entsteht beim Schmieden kein Hammerschlag, da die Gegenstände durch den Überzug gegen Oxydation geschützt sind. **(D. R. P. 262 282.)**

Eine Vorrichtung zum teilweisen Härten von Metallgegenständen ist in **D. R. P. 263 777** beschrieben.

Als Abdeckmittel für Einsatzhärtung eignet sich ein naß aufzupinselndes, mit Wasser angeriebenes Gemenge von Sand und Eisenoxyd, das sicher haftet, wodurch der Zementierungsprozeß beschleunigt wird. **(D. R. P. 307 991.)**

Zum Abdecken der während des Härtungsprozesses vor der Kohlung zu schützenden Stellen verwendet man eine Schutzmasse, bestehend aus größeren Sandteilchen, feinem Ton oder einem anderen ebenfalls feuerfesten Material und Eisenoxyd. Besonders geeignet sind Eisen als Oxyd oder Oxydul enthaltende Verwitterungsprodukte feldspathaltiger Gesteine. **(D. R. P. 315 087.)**

Als Schutzmasse beim lokalen Härten von Eisengegenständen eignet sich nach **D. R. P 341 934** ein Gemisch von Ton, Wasserglas, Soda und Borax oder eines Erdalkaliborat.

Um beim Härten von Werkstücken bestimmte Stellen weich zu erhalten, wendet man nach **D. R. P. 343 523** eine pastenförmige, in der Hitze festhaftende Schutzschicht aus Wasserglas, Wasser und einem feuerfesten Stoff an.

108. Kohlungsverfahren ohne und mit Stickstoff, Lederkohle, Basen, Leim, tierischen Abfällen.

Ein Verfahren zum oberflächlichen Verstählen oder Härten von Schmiedeeisengegenständen ist dadurch gekennzeichnet, daß die gereinigten, geschmiedeten Werkstücke mit Gußeisenpulver oder -blättchen bestreut bzw. belegt werden, worauf man auf helle Weißglut erhitzt, bis der Belag einen Teil seines Kohlenstoffes an die Schmiedeeisenoberfläche abgibt. **(D. R. P. 317 087.)**

Zur Oberflächenkohlung von Eisen und Stahl bedeckt man die kalten oder heißen Gegenstände mit einem Gemisch von Siliciumcarbid und Natriumsulfat, wobei letzteres während des Glühens das Carbid zersetzt. **(D. R. P. 151 715.)**

Zum Zementieren von Eisen und Stahl setzt man der Kohle, in der eingebettet der Gegenstand erhitzt wird, nach **D. R. P. 171 838** reine gepulverte Kieselsäure als Verdünnungsmittel zu.

Besonders die Kohle, die aus Fichtenrinde erzeugt wird, eignet sich zur Zementierung von Panzerplatten und anderen zu härtenden Eisen- und Stahlgegenständen. Man vermag mit dieser Kohle die übliche Zementierungszeit um die Hälfte abzukürzen. **(D. R. P. 171 837.)**

Zur Vorbereitung von Sägemehl oder anderem faserigem Holzabfall für die Einsatzhärtung von Eisen und Stahl tränkt man sie mit einem die Verkohlung während des Zementierungsvorganges verzögernden Mittel. **(D. R. P. 244 364.)**

Nach **F. P. 453 542** n. **Zusatz 17 512** zementiert man Eisen und Stahl durch Einbetten in ein Gemenge von 79—84% gestoßenem Koks, 15—20% Baiurmcarbonat und 1% Sojabohnenmehl.

Als Härtepulver eignet sich auch ein Gemenge von Holzkohle, Salz oder Soda mit zerkleinerten Walnuß- und Haselnußschalen. **(D. R. P. 308 431.)**

Zur Zementierung des Eisens soll man der Zementiermasse aus 80—100 Tl. Kohle, 10—20 Tl. gelöschtem Kalk und 5—10 Tl. Harz 5—10 Tl. Kryolith zusetzen und erhält so, besonders wenn als Kohle der Rückstand der Erdölvergasung verwendet wird, hochwertigen härtungsfähigen Stahl. **(D. R. P. 57 729.)**

Nach **D. R. P. 100 310** wird Stahl, um ihn zu härten, auf Kirschrotglut erhitzt und sodann zuerst kurze Zeit in angewärmtes Wasser, dann längere Zeit in Rüböl und zuletzt zur Abkühlung in ein nur mäßig kühlendes Mineralölbad getaucht.

Zum Härten von Stahl bringt man die erhitzten Gegenstände nach **D. R. P. 99 045** je nach dem gewünschten Härtegrade in Milch von verschiedenem Fettgehalt (Voll-, Mager-, Buttermilch, Sahne oder Molken).

Als Härtungsflüssigkeit für Stahl, der etwa 0,25 oder mehr Prozent Kohlenstoff enthält, verwendet man nach **D. R. P. 67 564** ein Gemenge von 28 g Eisencarbonat und 56 g Traubenzucker, das man heiß mit 30 Tropfen Schwefelsäure versetzt, worauf man die Masse mit der doppelten Wassermenge verdünnt und das so erhaltene Bad zum Ablöschen des rotglühenden Stahles verwendet.

Zum Zementieren und Härten von Gegenständen aus Eisen oder weichem Stahl kohlt man sie bei Rotglut mit Lösungen ameisensaurer Salze in einer der chemischen Zusammensetzung des zu härtenden Stahles angepaßten Verdünnung. Das Ammoniumformiat wirkt gleichmäßig und stört geschliffene Flächen nicht, so daß diese auch nach dem Härten glatt bleiben. **(D. R. P. 167 034.)**

Nach **D. R. P. 128 490** besteht eine Stahlhärtungsflüssigkeit aus Glycerin und Wasser.

Auch Glykol in konzentrierter oder besser noch in wässerig verdünnter Form eignet sich zur Stahlhärtung. **(D. R. P. 316 800.)**

Die Uhrmacher härten Stichel, Drahtstähle und Bohrer in Siegellack. Man macht den Gegenstand weißglühend und stößt ihn in eine Siegellackstange, läßt ihn höchstens eine Sekunde lang darin, stößt ihn an einer anderen Stelle in den Siegellack, zieht ihn schnell wieder heraus und setzt dies Verfahren fort, bis der Stahl nicht mehr eindringt. Die so erzielte diamantartige Härte ermöglicht es, mit diesen Instrumenten jeden auf gewöhnlichem Wege gehärteten Stahl zu durchbohren, wobei man den Bohrer oder Stichel zweckmäßig mit Terpentinöl benetzt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1621.)**

Zum Härten des Gußstahls für Schneideinstrumente taucht man die dunkelrot glühenden Stücke in eine Schmelze von 4 Tl. fein gepulvertem gelbem Harz, 2 Tl. Tran und 1 Tl. geschmolzenem Unschlitt (Talg), bringt sie direkt wieder ins Feuer und härtet wie gewöhnlich in abgekochtem Wasser aus. **(Dingl. Journ. 128, 154.)**

Nach **D. R. P. 124 361** werden die zu härtenden Stahlgegenstände vor dem Erhitzen mit einer Paste aus Holzkohlenstaub, Getreidemehl, Kalk und Klauenfett bestrichen und nach erfolgter Erwärmung in einem Bade von Ammoniak und Wasser abgekühlt. Das Bad erhält Luftabschluß durch eine in einen Brei aus Kalk, Kreide oder Ton eingebettete Oleinschicht.

Zum Härten von Stahl werden die in einem Eisenbehälter befindlichen Gegenstände luftdicht in ein Pulver eingebettet, das nach D. R. P. 65 708 aus gleichen Teilen Ätzkali, Kochsalz, Glas, Hornspänen und verkohlten Lederabfällen besteht, dann erhitzt man das Ganze zur Rotglut.

Die Herstellung eines solchen Härtepulvers aus Lederabfällen, die man unter Zusatz von Pottasche unter Luftabschluß einige Zeit auf 1000° erhitzt, ist in E. P. 15 561/1911 beschrieben.

Zur Herstellung hochwertiger Lederkohle zum Härten von Stahl und Eisen erhitzt man die Lederabfälle ohne Druck unter Ableitung der sich entwickelnden Gase und Dämpfe durch poröse, entlüftete Stoffe langsam auf etwa 140°, steigert die Temperatur dann, zugleich mit Erhöhung des Druckes auf 15 Atm. bis zu 190—210°, kühlt ab und erhält so 72—76% Kohle, die sehr reich an Cyansalzen ist. Mit der Kohle vermag man bis zu $1^1/_2$ mm tiefe Zementierungsschichten größter Härte zu erzielen. **(D. R. P. 287 665.)** Nach dem Zusatzpatent extrahiert man aus den Lederabfällen das Fett durch Anwendung eines Aufschließprozesses, den man bei 140—280° unter 30—40 Atm. Druck vollzieht. **(D. R. P. 305 555.)**

Als Härtepulver eignet sich ferner eine Mischung der üblichen stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Körper (Kaliumcarbonat, Kohle, Lederkohle usw.) mit Titansäure oder Titanverbindungen. Das so gehärtete Eisen kann geschmiedet, geglüht, geschliffen und beim Anlassen bis auf Weißglut erhitzt werden. **(D. R. P. 319 971.)**

Als Härtemittel für Schmiedeeisen oder Stahl eignet sich auch eine Lösung von Pyoktanin in Ammoniakwasser bzw. eine Mischung von Pyoktaninpulver und den üblichen Härtesalzen sowie kohlenstoffhaltigen Körpern wie Hornspänen, Leder oder Knochenkohle. Man kann auch Lösung und festes Gemisch vereinigen und setzt in diesem Falle Kalkwasser zu. **(D. R. P. 316 801.)**

Um Metalle für den Härtungsprozeß vorzubereiten, erhitzt man sie nach D. R. P. 70 291 längere Zeit in einem Bade von geschmolzenem Kaliumnitrit unter zeitweiligem Ersatz des verbrauchten Salzes.

Nach **D. R. P. 243 238** verwendet man zum Härten von Eisen, Stahl und Eisenlegierungen cyclische oder heterocyclische Verbindungen, die Stickstoff enthalten. Man behandelt also die zu härtenden Teile des Metalles während 30 Minuten bei 650—800°, kleine Gegenstände am besten bei 750°, mit den Dämpfen von Pyridin, Anilin oder Acetanilid und schreckt das Metall dann wie üblich ab.

Zum Härten von Stahlwerkzeugen bestreicht man z. B. die Feilen nach **D. R. P. 15 783** mit einem Brei, den man durch Verkochen von Leim, Salz, Hefe, Holzkohle und Graphit erhält, bestreut die aufgetragene Masse zur Erzeugung einer festen Kruste mit einem grobgepulverten Gemisch von Horn, Holzkohle und Salz und glüht. Zum Anlassen taucht man die Feilen 5 bis 8 Minuten in ein Bleibad, das, um die Oxydation des Bleies zu verhüten, mit einem Gemisch von Pottasche, Säure und Weinstein bedeckt ist und schreckt dann sofort in Wasser ab.

Man vermischt scharfgetrockneten feinen Fluß- oder Quarzsand mit dem gallertartigen Abfall der Fleischvernichtung und zugleich mit den bei der Ölfabrikation abfallenden Erdnußhäutchen, trocknet das Gemisch und mahlt es zu einem feinen Pulver, das direkt verwendet werden kann. **(D. R. P. 260 806.)**

Zum Härten von Eisen bis zu 20 mm Tiefe bringt man es in Stabform in eine Mischung von Kanalisationsklärschlamm und Laub, erhitzt es in einem Glühofen 10 Stunden auf 1300° und löscht die Stücke in Wasser ab. **(D.R.P. 326 437.)**

Nach Ö. P.-Anmeldung A. 6189 v. 10. 8. 09 erhält man eine Härtungsflüssigkeit für Stahl aus 50% Zwiebelsaft, 20% Spiritus, 10% Essigsäure, 5% Eisenrost und 15% Harn.

Nach **F. Dietlen, Dingl. Journ. 221, 518,** ist das billigste und beste Härtepulver für Stahl ein Gemenge von 3 Tl. Horn- oder Klauenmehl und 1 Tl. Kochsalz; im Prinzip enthalten alle Härtemittel Stoffe, die sich in der Zusammensetzung dieser einfachen Mischung nähern.

109. Eisenhärtung mit Cyanverbindungen.

Die Eisenhärtung mit Ferrocyankalium wurde in **Dingl. Journ. 61, 442** wie folgt beschrieben: Das Stück wird mit Wasser befeuchtet und gepulvertes, gelbes, blausaures Eisenkali auf die Oberfläche desselben aufgestreut, das Stück hierauf rotglühend gemacht, wodurch das schmelzende Blutlaugensalz seine Oberfläche überzieht, und schnell in kaltem Wasser gelöscht; die Operation wird wiederholt. Weißglühhitze darf nicht in Anwendung gebracht werden, weil hierdurch das Eisen nicht gekohlt (gehärtet), sondern im Gegenteil oxydiert wird.

Nach **Ph. Rust, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1876, 127** bestreicht man kleine eiserne Gegenstände, um ihre Oxydation beim Härten zu verhüten, mit einem Brei aus 2 Tl. Holzkohlenpulver, 1 Tl. gelbem Blutlaugensalz und einer Tischlerleimlösung, dann bringt man die Gegenstände unmittelbar in das Kohlenfeuer, glüht und härtet.

Um Eisen an der Oberfläche bis zu 1 mm Tiefe zu härten, bettet man die Stücke (etwa 200 bis 300 kg) nach D. R. P. 144 810 in einer Muffel in Knochenpulver ein, das mit einem Gemisch

von 300 g gelbem Blutlaugensalz, 250 g Cyankalium und 400 g rotem Phosphor versetzt ist. Das hellrot- oder weißglühende Stück wird dann abgeschreckt. Das Material eignet sich besonders zur Herstellung von Werkzeugen, Gelenkbolzen, Zapfen, Lagern u. dgl.

Zur Herstellung von Stahl erhitzt man mindere Stahlsorten oder gewöhnliches Eisen nach D. R. P. 175 026 mit einem gepulverten Gemenge von 30 g gelbem Blutlaugensalz, 20 g Lederleim, 20 g Holzkohlenstaub, 18 g Kolophonium, 2 g Soda, 4 g gesiebter Erde, 2,5 g Kalisalpeter und 3,5 g Graphit zur Rotglut.

Vorschriften zur Härtung von Mühlpicken finden sich in **Techn. Rundsch. 1910, 753:** Man steckt die rotwarmen Picken in die kohlenstoffabgebende Härtesubstanz, die man durch Verschmelzen von 1 kg Talg, je 250 g Bienenwachs und Fichtenharz und Verrühren mit 150 g gelbem Blutlaugensalz erhält und beläßt sie in der Masse, bis zur Abkühlung auf Handwärme, worauf man abermals erwärmt und in Wasser härtet. Man erzielt auf diese Weise einen weichen Kern mit harter Oberfläche. Zweckmäßig verwendet man Regen- oder Kondenwasser und löst in diesem verschiedene Substanzen, von deren Wirkungsweise im allgemeinen gilt, daß ein Zusatz von Salpeter, Alkalien, Salzen und Säuren die Härte erheblich verschärft, während Soda, Fett, Öl oder Petroleum sie vermindern.

Zum Härten von Schmiedeeisen und Temperguß kann man auch ein Gemenge von 15 Tl. Kochsalz, 5 Tl. gelbem Blutlaugensalz und 1 Tl. Borax oder eine billigere Mischung verwenden, die 3,2 Tl. Kochsalz, 0,3 Tl. gelbes Blutlaugensalz, 0,5 Tl. gebrannte Hornspäne und 0,07 Tl. Borax enthält, zwar eine etwas grobkörnigere Stahlschicht gibt, jedoch für manche Zwecke ebensogut verwendbar ist. Besonders für Flußeisen ist wichtig, daß die so gehärteten Gegenstände sehr zähe werden. **(D. R. P. 55 544.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man zur Erhöhung der Zähflüssigkeit der Einsatzmasse noch Zucker hinzu, wodurch es auch möglich wird den Boraxgehalt zu erhöhen, ohne daß die Oberfläche des zu härtenden Gegenstandes leidet. Man mischt z. B. 10 Tl. Kochsalz, 3 Tl. Blutlaugensalz, 2 Tl. Borax und 0,2 Tl. Zucker. **(D. R. P. 57 887.)**

Nach einem ähnlichen Verfahren verwendet man eine gesättigte wässerige Lösung von Kochsalz, der man soviel Zucker und Salmiak einverleibt, als sich noch löst. Das Metall wird kirschrotwarm oder dunkelrotwarm in das Bad eingetaucht. **(D. R. P. 57 880.)**

Ein Einsatzhärtemittel besteht nach **D. R. P. 341 461** aus einem Gemisch von Ferro- und Ferricyankalium, Kaliumchromat oder -bichromat und Holzkohlenpulver. Ein Härtebad setzt sich zusammen aus der wässerigen Lösung von Kochsalz und ganz oder teilweise durch Ätznatron ersetzbarem Salmiak.

Andere Stahlhärtungsmittel, ebenfalls Blutlaugensalz und ähnliche Stoffe enthaltende Gemenge sind in **A. P. 288 979, 309 492** und **320 819** beschrieben.

Eine andere Härtemasse erhält man durch Verrühren eines Gemenges von 200 g Kaliumeisencyanür, 40 g Schlämmkreide, 100 g Wasserglas und 75—100 g Wasser, weiter mit soviel Wasserglas, daß die Masse gelatineartig wird, und soviel Ammoniak, bis sie wieder dünnflüssig geworden ist. Die streichbare Masse wird auf die zu härtenden Stücke aufgestrichen, schmilzt bei der Härtungstemperatur und bewirkt so die gewünschte Härtung. **(D. R. P. 83 106.)**

Um dem Gußeisen stahlgleiche Härte zu verleihen, behandelt man den Gegenstand nach **D. Ind.-Ztg. 1866, 268** bei Kirschrotglut mit einem Gemenge von 7 Tl. Cyankalium und 1 Tl. Holzkohle. Man streut das Pulver auf, erhitzt das Eisen wieder zur Rotglut und taucht es schließlich in ein Bad, das in 1100 Tl. Wasser 32 Tl. Schwefelsäure, 5 Tl. Salmiak und $7^1/_2$ Tl. Kochsalz enthält.

Um kleine Stahlwaren, z. B. Sprechmaschinennadeln, zu härten, führt man die weißglühenden Nadeln durch eine, ein Quecksilberbad bedeckende Schicht von Cyankalium hindurch, erhitzt abermals zur Weißglut und bläst mit Luft kalt. Das Cyankalium bewirkt eine Abschwächung der Härtewirkung des Quecksilberbades, wodurch die Nadeln nicht brüchig werden, und zugleich eine günstig wirkende Oberflächenkohlung. **(D. R. P. 265 643.)**

Eine zum Härten der Grammophonnadeln oder ähnlicher Massenartikel bestimmte Vorrichtung ist in **D. R. P. 285 503** und **289 125** beschrieben.

Zum Zementieren von Eisen und weichem Stahl bettet man die Gegenstände, evtl. unter Zusatz eines Alkalisalzes, in technisches, kohlenstoffhaltiges Calciumcyanamid oder nach dem Zusatzpatent in reines Calcium- oder anderes Erdalkalicyanamid oder in Di- oder Tricyan-di- bzw. -triamid ein. Man vermeidet so die Verwendung des teueren, giftige Dämpfe entwickelnden Alkalicyanides. Zur Bereitung des Härtebades trägt man in ein geschmolzenes Gemenge gleicher Teile Kochsalz und Calciumchlorid etwa 5% Calciumcyanamid in Form kleiner Stücke ein, wodurch das Salzgemisch, ohne daß außer einer Gasentwicklung eine besondere Reaktion festgestellt würde, härtende Wirkung erhält, die, wenn sie abnimmt, durch neuerliches Eintauchen des Cyanamides gesteigert, bei zu starker Wirkung durch Herausnahme der Stücke vermindert werden kann. **(D. R. P. 163 376 und 163 377.)**

Obwohl beim Eintauchen der Kalkstickstoffstücke in das geschmolzene Alkali- und Erdalkalichloridgemisch nur eine geringe Menge Cyannatrium gebildet wird, ist der Härtungseffekt ebensogut wie bei den gewöhnlichen Cyanid-Härtungsbädern. Überdies bestehen die entwickelten Gase nur aus Stickstoff, Kohlenoxyd und manchmal etwas Kohlensäure, sind also weder belästigend noch giftig. Die etwa eigroßen Cyanamidbrocken können nach der Verwendung durch Freilegen frischer Oberflächen weiter benützt werden. Sonst ist es nötig, sie in dicht verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, da das Cyanamid leicht Feuchtigkeit und Sauerstoff aufnimmt und dann Schaum-

bildung erzeugt. Ein derartiges Produkt wird durch Verkokung im Gemenge mit Hartpech oder Teer bei Rotglut wieder verwendbar. **(J. W. Richard, Zentralbl. 1919, IV, 102.)**

Zur Einsatzhärtung von Eisen und Stahl hängt man den zu härtenden Gegenstand als Elektrode in ein elektrisch geheiztes Salzbad und benützt als andere Elektrode Kohle mit einem Zusatz von Kalkstickstoff. Man erreicht so, daß der Verbrauch des Cyanamides während der Operation sehr gleichmäßig vonstatten geht, wodurch eine intensive Kühlung des Werkstückes ermöglicht wird. **(D. R. P. 238 267.)**

Zur Herstellung von Werkzeugstahl verschmilzt man das Eisen im Verhältnis von 25—50 g auf 1 kg Eisen mit Cyaneisen in Form von Berlinerblau oder Turnbullblau. **(D. R. P. 257 614.)**

110. Schweißen des Eisens und Stahles.

S. a. [91]. — Schmelzen und Gießen des Eisens und Stahles wurden in **[87 ff.]** aufgenommen. Über das Schweißen des Gußstahles siehe die ausführlichen Angaben von **Ph. Rust** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1880, 12.**

Zur Herstellung eines Schweißmittels für Schmiedeeisen mit Gußeisen werden Feilspäne von recht weichem Gußeisen in einem Tiegel mit calciniertem Borax geglüht, so daß der Borax zum Schmelzen kommt. Die gemahlene schwarze glasähnliche Masse wird auf die zu verbindenden Teile aufgestreut, die man dann erhitzt und durch Hämmern auf dem Amboß vereinigt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1850, 676.)**

Zum Schweißen von Gußstahl auf Eisen schlug **J. R. Wagner** in **Dingl. Journ. 145, 238** vor, als Schweißpulver ein Gemenge von 2 Tl. getrocknetem Lehm, ½ Tl. calcinierter Soda und 0,3 Tl. Pottasche zu verwenden, das sich bei Rotglut unter Bildung von Doppelwasserglas zersetzt.

Das früher in großer Menge verbrauchte „Antimonoid", ein Schweißpulver für Eisen und Stahl, besteht nach **G. E. Lichtenberger, D. Ind.-Ztg. 1869, 407** aus 4 Tl. Eisendrehspänen, 3 Tl. Borax, 2 Tl. borsaurem Eisenoxyd und 1 Tl. Wasser und wird hergestellt durch Fällung einer wässerigen Lösung von 3½ Tl. Borax mit Eisenchloridlösung und Verschmelzen des erhaltenen borsauren Eisenoxyds mit 3 Tl. Borax und 4 Tl. Drehspänen bei Rotglut. Die Masse zerfällt nach dem Erkalten in ein gleichförmiges Pulver, das alle Bestandteile enthält, die zum Hartlöten bzw. Schweißen von Eisen nötig sind. Vgl. **E. Kießner, D. Ind.-Ztg. 1869, 267** nach dessen Untersuchungen das Antimonoid (siehe auch **Polyt. Notizbl. 1869, 17**) aus Stahldrehspänen, Schleifsand und etwas Kohle besteht.

Ein bewährtes Schweißpulver für Eisen wird nach **Ph. Rust, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1880, 12** hergestellt durch Eindampfen eines in Wasser gelösten Gemenges von 41,5 Tl. Borsäure, 35 Tl. Kochsalz, 15,5 Tl. gelbem Blutlaugensalz, 7,6 Tl. Kolophonium und 3—5 Tl. calcinierter Soda auf dem Wasser- oder Dampfbade. Die trockene Masse wird mit etwas Wasser event. unter Zusatz von gepulverter Holzkohle zu einem steifen Brei angerührt, den man auf die Berührungsstellen der Eisenstücke aufstreicht. Beim Schweißen von Stahl wird der Prozeß beschleunigt, wenn man dem Schweißpulver, das z. B. aus gleichen Teilen Borax und gelbem Blutlaugensalz besteht, 20% der Gesamtmasse rostfreier Schmiedeeisenfeilspäne zusetzt.

Nach **Ö. P. v. 6. August 1880, Kl. 48,** bedient man sich zum Schweißen von Eisen oder Stahl sowie zum Hartlöten von Kupfer an Eisenblech eines in Papier gehüllten Gemisches aus 50 Tl. Borax, 30 Tl. Eisenfeilspänen, 10 Tl. Salmiak und 40 Tl. Copaivabalsam, das man zwischen die glühenden Flächen bringt, die dann durch Hämmern vereinigt werden. Vgl. **D. R. P. 16 601.**

Das von **Erner** angegebene Schweiß- und Härtungspulver für Eisen und Stahl beschreibt seiner Zusammensetzung nach — es besteht aus ½ Tl. Borax, 2 Tl. Salmiak und 2 Tl. gelbem Blutlaugensalz — schon **Gergent** in **Dingl. Journ. 164, 368.**

Das sog. **Kohler**sche Schweißpulver für Gußstahl besteht aus 80 Tl. Borax und je 1 Tl. Salmiak und Blutlaugensalz.

Zum Schweißen, speziell von Gußstahl, eignet sich ein Gemenge von 25 Tl. Eisenoxyd, 50 Tl. Kieselsäure, 15 Tl. Salmiak und 10 Tl. kohlensaurem Calcium, zum Härten von Stahl: 40 Tl. Salpeter, 58 Tl. Klauenpulver und 2 Tl. Kieselsäure und zur oberflächlichen Härtung von Eisen: 15 Tl. Salmiak, 25 Tl. Braunstein, 10 Tl. Soda und 50 Tl. Klauenpulver. **(F. Kick, Techn. Bl. 1886, 169.)**

Ein Schweißpulver für Stahl erhält man ferner durch Verschmelzen eines gepulverten bzw. geschabten Gemenges von Borax, Kolophonium, Glas, Stahlfeilspänen, Ätzkali und Seife. **(D. R. P. 79 998.)**

Auch ein Gemisch von Ferromangan (als Boraxersatz), Glas (zur Erhöhung der Zähflüssigkeit der geschmolzenen Metalle) und einem geschmolzenen Alkali- oder Erdalkalichlorid eignet sich als Schweißpulver. Die so geschweißten Stähle lassen sich ohne Herabsetzung der Festigkeit mit Erdöl härten. **(D. R. P. 319 132.)**

Als Schweißmittel für Eisen und seine Legierungen eignet sich nach **D. R. P. 330 011** ein mechanisches oder geschmolzenes Gemisch von Phosphaten und Wasserglas.

Ein Schweißpulver zur autogenen Schweißung besteht aus Borax, Kochsalz und Kreidepulver, etwa zu gleichen Teilen. **(D. R. P. 333 349.)**

Als Schweißpulver eignen sich aromatische Kohlenwasserstoffe von Art des Naphthalins, Anthracens oder Phenanthrens, die über 120° sieden und bei hoher Temperatur als Reduktionsmittel wirken. **(D. R. P. 318 455.)**

Schnellarbeitsstähle bestehen aus Normalstahl, auf dessen Kopfende die aus dem teueren Schnellarbeitsstahl gearbeiteten Schneidewerkzeuge mit einem Kupferblättchen als Zwischenschicht aufgelötet werden. Neuerdings verbindet man die beiden Stücke in der Weise durch Schweißung, daß man sie gleichzeitig auf Rotwarmglut erhitzt, die Verbindungsflächen reinigt, mit Schweißpulver bestreut, sodann auf Weißglut erhitzt und durch einen leichten Hammerschlag die innige Vereinigung der Stücke herbeiführt. Schließlich härtet man ohne Rücksicht auf di Schweißstelle wie üblich in Öl oder in einem kräftigen Luftstrom. **(Elektrochem. Zeitschr. 22, 27.)**

Nach dem Hyde - Schweißprozeß bringt man Kupferdraht zwischen die nicht sonderlich gereinigten Schweißstellen der Stahlstücke, so daß das Kupfer schmelzend in die Fuge einfließt, und leitet gleichzeitig in den muffelförmigen Schweißofen Wasserstoff ein. **(Chem.-Ztg. Rep. 1921, 295.)**

111. Anlassen gehärteten, Wiederherstellen verbrannten Stahles. Anlauffarben.

Ein ausführliches Referat über eine Arbeit, das Vergüten des Stahlformgusses durch Anlassen (Warmbehandlung) betreffend, angewandt auf verschiedene Spezialstähle, findet sich in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 148.**

Um die Glashärte des Stahles auf den gewünschten Härtegrad herabzumindern, wird er angelassen, das heißt durch eine zweite Erwärmung wird ein Teil der Härtungskohle in Carbidkohle zurückgeführt. Bei diesem Anlassen zeigt der Stahl, je nach der Temperatur, die zwischen etwa 220 und 330° liegt, und nach der sich der Härtegrad richtet, verschiedene Farben. An diesen „Anlauffarben" kann man erkennen, wie stark die ursprüngliche Glashärte durch das Anlassen gemildert ist. In folgender Tabelle ist neben der Temperatur die Anlauffarbe und die Verwendbarkeit des betreffenden angelassenen Stahles vermerkt:

Hellgelb ca. 220—230°	Dreh- und Hobelstähle auf harten Stahl und Hartguß. Grabstichel für Stahl und harten Stein, Polierhämmer, Präge- und Preßmatrizen usw.
Dunkelgelb 240°	Dreh-, Hobel- und Bohrstähle auf Stahl und Gußeisen. Reibahlen, Fräser, Sägen für Metalle. Schmiedehandhämmer, Schneidstanzen usw.
Gelbbraun 255°	Kleine Handhämmer und Stoßmesser. Schraubenschneidbacken, Mühlspurzapfen usw.
Braunrot 265°	Gewindebohrer, Spiralbohrer, Rasiermesser. Schneidzeug für Knochen. Locheisen für Leder.
Purpurrot 275°	Dreh-, Bohr-, Hobelstähle und Gewindeschneidezeuge auf Eisen und Messing. Meißel für Holz. Lochstempel auf kalte Metalle.
Violett 285°	Handmeißel für Stahl, Steinmeißel, Steinbohrer, Fassonmesser und Fräser auf hartes Holz, Lochstempel auf warme Metalle. Papierschneidmesser, Federmesser, Tabakmesser, Faßlochbohrer usw.
Kornblumenblau 295°	Handmeißel für Gußeisen. Holzhobeleisen, Holzbohrer, Holzhacken, Beile, Sägen für Holz, Fassonmesser und Fräser für weiches Holz; Tischmesser, Dolche, Sensen usw.
Hellblau 315°	Handmeißel für Schmiedeeisen. Chirurgische Instrumente. Federn. Schusterahlen.
Grau 330°	Die sog. „grauen Kärtnersensen".

Das Anlassen geschieht am Schmiedefeuer oder auch auf einer glühenden Eisenplatte im Sand- oder Bleibad. Wenn die gewünschte Anlaßfarbe erscheint, wird der Gegenstand zur Fixierung ins Wasserbad gebracht und abgekühlt. (Nach **F. Reiser,** Härten des Stahles in Theorie und Praxis. Leipzig 1908.)

Eine sehr ausführliche Arbeit über die Anlauffarben des Stahles von L. Löwenherz findet sich in Zeitschr. f. Instrum.-Kunde 1889, 316. Vf. bringt [21] **in Tabellenform Angaben über die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden verschiedenen Farben (Newtonsche Farbenringe) auf Stahl, Kupfer, Messing usw. Auf Stahl entsteht zunächst eine hellgelbe Farbe, durch welche angezeigt wird, daß die Härte des Werkzeuges es zur Bearbeitung von Stahl und Eisen geeignet macht, dann folgt ein Goldgelb: die Härte des Werkzeuges genügt zur Bearbeitung von Messing, Knochen, Cocosnuß usw., dann Gelbbraun, das die geeignete Härte für Holzbearbeitung zeigt, während schließlich bis zu Violett angelassen wird, wenn die Werkzeuge nicht geschliffen, sondern mit der Feile geschärft werden. Diese Anlauffarben sind aber nur dann ein sicheres Anzeichen für eine bestimmte Härte, wenn nur einmal angelassen wird, wenn man also vom glasharten Stahl ausgeht.**

In Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes 1890, 155 macht L. Löwenherz Angaben über die **Herstellung von Bildern und Zeichnungen in Anlauffarben für Zierzwecke; das Verfahren erscheint soweit ausgebildet, um Zeichnungen auf Stahl ausführen zu können, die beispielsweise eine rote Blume mit grünem Stiel und grünen Blättern auf mattem Grunde zeigen.**

Ein Verfahren zum Anlassen oder Zähemachen von Stahl oder Eisen ist durch die Behandlung der Metalle im Quecksilberdampf unter Druck und gleichzeitige Anwendung des elektrischen Stromes gekennzeichnet. **(D. R. P. 154 590.)**

Zum Anlassen gehärteter Stahlgegenstände bringt man die Ware nach **D. R. P. 98 649** in eine geeignete erhitzte Salzlösung.

Zur Enthärtung von Schnelldrehstahl taucht man ihn (**D. R. P. 348 486**) rotglühend in Harn-Fäkaliengemenge oder deren chemische Bestandteile. (**D. R. P. 349 747.**)

Zum Entfernen der durch mehrmaliges Glühen erhaltenen Anlauffarben auf Stahlfedern braucht man die Stücke nach **Techn. Rundsch. 1911, 721** nur in heißen Weinessig zu tauchen oder längere Zeit in kalten Weinessig einzulegen und die Federn nachträglich mit kaltem Wasser abzuspülen. Bei der Behandlung in kaltem Weinessig wird jedoch die Farbe der Federn matt und nicht glänzendweiß wie beim Beizen in heißer Lösung. Diese Behandlung genügt jedoch nicht zur Entfernung des event. vorhandenen Glühspans, der durch Eintauchen der Federn in konzentierte Salpetersäure oder in 2proz. Schwefelsäure abgebeizt werden muß. [128.]

Zur Wiederherstellung verbrannten Stahles werden im allgemeinen harz- und fetthaltige Mittel verwendet, in deren verschmolzenes Gemenge man den erhitzten Stahl kurze Zeit eintaucht, um ihn sodann in Wasser abzukühlen (z. B. ein Gemenge von 10 Tl. Harz, 5 Tl. Fischtran und 3 Tl. Hammeltalg), oder man erhitzt nach **Malberg, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1853, 457** den Stahl vorsichtig zur Rotglut und taucht ihn 3—4mal in 90—95° heißes Wasser.

Nach **Leipz. Drechsl.-Ztg. 1911, 421** werden die verbrannten, auf Rotglut erhitzten Stahlgegenstände zu demselben Zweck in eine Masse getaucht, die aus 500 g Talg, 120 g schwarzem Pech, 375 g Salmiak, 125 g Blutlaugensalz, 20 g Seife und einer Hand voll Kochsalz besteht. Man läßt in der Masse erkalten, wiederholt event. das Verfahren und härtet dann auf gewöhnliche Art, oder man behandelt den Stahl nach **D. R. P. 126 179** in Hellrotglut mit einem pulverförmigen Gemenge von 8 Tl. Borax, 2 Tl. Salmiak, 4 Tl. Kolophonium und 1 Tl. Salpeter und härtet sodann wie üblich.

Eisenlegierungen.

112. Literatur und Allgemeines. Kohlenstoff- und Damaszener Stahl.

Deutschl. Ferro- (Al-, Cr-, Mn-, Ni-, Si- u. a. nicht schmiedbare) legierungen ½ 1914 E.: 24 957; A.: 398 345 dz.

Deutschl. Eisen und -legierungen ½ 1914 E.: 70 735; A.: 38 537 dz.

Venator, W., Eisenlegierungen. 1908.

Die modernen Eisenlegierungen und ihre Verwendung in der Eisen- und Stahlindustrie werden in **Elektrochem. Zeitschr. 1911, 9 u. 103** besprochen.

Über Eisenlegierungen und Metalle für die Stahlindustrie siehe **Stahl und Eisen 1908, 41.** Vgl. **Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes 1894, M. Rudeloff.** — Vgl.: Was man von Eisenlegierungen wissen muß, von **Grempe, Metalltechn. 1921, 106.**

Die physikalischen Eigenschaften von Eisenlegierungen beschreiben **Ch. F. Burgess und J. Aston** in übersichtlicher tabellarischer Form in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 189.**

Über die Erzeugung der verschiedenartigsten Eisenlegierungen im elektrischen Ofen siehe die ausführliche Arbeit von **R. M. Keeney** in **Bureau of Min. Wash. Bull. 77, 102.**

Eine zusammenfassende Beschreibung der wichtigsten Eisenlegierungen findet sich in **Galvanoplast. u. Metallbearb. 27,** beginnend im Augustheft.

Spezialstähle für die chemische Industrie bespricht das **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1922, 83.**

Die Vorgänge des Härtens und Zementierens des Eisens werden erst verständlich, wenn man berücksichtigt, daß jene Prozesse nicht mit reinem Eisen, sondern mit seinen Kohlenstofflegierungen, den technisch wichtigsten Metall-Metalloidlösungen, ausgeführt werden. Charakteristisch ist für sie ihre Neigung zu instabilen Krystallarten zu erstarren, deren Entstehung von der Gegenwart anderer Stoffe stark beeinflußt wird. Während reines erstarrendes Eisen (α-Eisen, neben der β-Modifikation aus dem ursprünglichen γ-Eisen entstehend) als Gefügebestandteil die als Ferrit bezeichnete Abart darstellt, entsteht aus kohlenstoffhaltigem Eisen, das mit steigendem C-Gehalt bei immer tieferen Temperaturen erstarrt, die als Martensit bezeichnete Mischung, die bei 4,2% Kohlenstoff auch noch die Verbindung Fe_3C, Zementit, enthält. Die feste Lösung von Eisen in Zementit führt den Namen Perlit. Bei der Stahlhärtung entstehen nun die harten Martensitkrystalle, die sich beim Erhitzen des Perlits auf 710° (Anlassen) bilden, ein Zustand der Materie, der durch das folgende rasche Ablöschen fixiert wird.

Die Gegenwart weiterer Zusätze wirkt sehr verschieden; häufig hebt der Einfluß des einen Elementes (z. B. Silicium) jenen des anderen (z. B. Mangan) auf, eine Tatsache, die beim Aufbau der Spezialstähle von Bedeutung ist, da Nickel, ähnlich wie Mangan dem Silicium, in diesen Stählen gleichzeitig vorhandenem Chrom oder Wolfram entgegenwirkt. Die Spezialstahlzusätze [114 ff.] wirken in doppeltem Sinne, und zwar erzeugen sie Härte wie gelöstes Eisencarbid, jedoch ohne Sprödigkeit, vor allem aber begünstigen sie die Unterkühlung der Legierung und die Beständigkeit der Mischkrystalle. Chromwolfrmastähle brauchen nicht abgelöscht zu werden, um sie zu härten,

sie gehen überhaupt nicht mehr in die Perlitform über und ertragen hohe Temperaturen, wie sie bei der Metallbearbeitung durch Drehen, Bohren usw. entstehen, ohne an Härte einzubüßen — Schnelldrehstähle.

Auch das physikalische Verhalten der verschiedenen Eisensorten [102] erfährt durch die Existenz der differierenden Eisencarbide seine Erklärung. Rasch abgekühltes Gußeisen enthält das Carbid Fe_3C, den Zementit gelöst, es ist darum hart, spröde und weiß gefärbt. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich Graphit aus, der das weiche Roheisen grau färbt. Ebenso ist rasch abgeschreckter Stahl wegen seines Gehaltes an Martensit hart, wird jedoch durch Anlassen, den Erhitzungsvorgang, bei dem Martensit in Ferrit und Eisencarbid zerfällt, weich.

Eine besonders harte Modifikation des Kohlenstoffeisens mit Namen „Austenit“ entsteht nach **D. R. P. 256 759** in folgender Weise: Man verschmilzt das flüssige Rohmaterial mit calcinierter Soda und vergießt es nach 20 Minuten in mit Kohlensäure gekühlte Gußformen. Durch die rasche Abkühlung und den Sodazusatz erhält man den äußerst harten Stahl, der sich ohne weitere Härtung nach dem Schleifen zur Verwendung als Schnellarbeitsstahl eignet.

Ein Verfahren zur Herstellung sehr harter, aber dehnbarer und gegen Bruch widerstandsfähiger Werkzeuge aus kohlenstoffhaltigen Metallen ist in **D. R. P. 335 405** beschrieben.

Die Kohlung des Eisens kann nach **D. R. P. 257 614** außer nach der in [108] beschriebenen Weise auch dadurch erfolgen, daß man das Eisen mit 2,5% Cyaneisen in Gestalt von Berlinerblau oder Turnbullblau verschmilzt. Man erhält so, ohne daß die Schmelzgefäßwandungen wie bei der Anwendung des Ferrocyankaliums leiden würden, Werkzeugstahl von ganz bestimmter Zusammensetzung.

Die Herstellung kohlenstoffarmer Graugußlegierungen aus Schmiedeeisen oder kohlenstoffarmem Stahl einerseits und einer Zwischengraugußlegierung andererseits ist in **D. R. P. 322 236** beschrieben.

Eine besondere Mischung verschieden kohlenstoffreicher Eisensorten liegt im Damast- oder Damaszenerstahl vor. Man erhält ihn durch Verschweißen parallelliegender Stäbchen, abwechselnd aus Stahl und Schmiedeeisen oder hartem und weichem Schmiedeeisen bestehend. Der entstandene dicke Stab wird dann wiederholt in die Länge geschmiedet, in mehrere Stücke geteilt und diese werden wieder miteinander verschweißt. Zuletzt wird der Stab in glühendem Zustande in Schraubenlinien gedreht und glatt geschlagen. Auch kann man Stahldrähte mit Eisendraht umwickeln, im Glühen hämmern und diese Stäbe verschweißen. Durch Beizen mit verdünnter Säure, meist Salpeter- und Essigsäure, erzeugt man dann dunkle und helle Linien dadurch, daß der Stahl weniger angegriffen wird als das Schmiedeeisen. Zur Erhöhung des Farbeneffektes können noch Platin oder Nickeldrähte mit eingeschweißt werden.

Das Prinzip der Herstellung von Damaszenerklingen ist kurz beschrieben in **Techn. Rundsch. 1910, 322.** Vgl. das zit. Buch von H. Fischer, Die Bearbeitung der Metalle.

Die Herstellung des Damaszenerstahles beschreibt **K. Karmarsch in Dingl. Journ. 1851, II. 47** und weist besonders auf die Methode von Crivelli hin, nach der man geschmiedete Eisenblätter schraubenartig mit Eisendraht umwickelt und diesen dann in den Eisenkern einschmiedet.

In **Metallurgie 1911, 449 u. 493** findet sich eine Arbeit von **N. T. Belaiew** über Eisendamast und damaszierte Klingen.

Über das Gefüge des Damaszenerstahles siehe **P. Oberhoffer, Stahl u. Eisen 35, 140.**

Über das Härten der Damaszenerklingen in einem durch einen schmalen Spalt getriebenen Strom kalter Luft und den mutmaßlichen Gehalt des übrigens auch frühzeitig schon aus Spezialstählen hergestellten Damaszenerstahles an Wolfram siehe **O. Vogel** und **H. Haedicke, Stahl u. Eisen 36, 685** u. **876.**

113. Herstellungsverfahren der Eisenlegierungen.

Über Legierungen des Eisens siehe **H. Southor, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, 589.** Aluminium hat sich als Zusatz im fertigen Stahle nicht als nützlich erwiesen, da es dessen Festigkeit nicht erhöht und seine Zähigkeit erheblich vermindert, wohl aber als Zusatz während des Stahlbereitungsprozesses, da es allen Sauerstoff aufnimmt, so daß man dichte Güsse erhält. Arsen verursacht Rot- und Kaltbrüchigkeit. Chrom vermindert die Schweißbarkeit des Stahles, liefert jedoch in der Menge von 1—4% bei Gegenwart von 0,8—1% Kohlenstoff eine ausgezeichnete Legierung für Panzerplatten; Stahl, der 65—70% Chrom und 0,5—1% Kohlenstoff enthält, dient zur Herstellung von Geschoßmänteln und Pocheisen in Quarzgoldpochwerken, ferner dient Chromstahl allgemein als Werkzeugstahl und wegen seiner schweren Bearbeitbarkeit zur Herstellung einbruchsicherer Behälter.

Über stahlhärtende Metalle, besonders Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadium und die Verwendung z. B. des Ferrochroms zur Fabrikation von Panzerplatten oder Verbundplatten für Geldschränke, der Wolframlegierungen, überdies zur Herstellung von Geschossen, vor allem aber von Schnelldrehstahl und Magnetstahl des Nickelstahles für Torpedonetzdraht, Gesteinsbohrer, Regenschirm-, Korsettstangen usw. siehe **J. H. Pratt, Stahl u. Eisen 1905, 114.**

Über Edelstahle (Nickel-, Chrom-, Wolfram-, Molybdän-, Vanadin-, Mangan-, Siliciumstahl) siehe auch **C. Duisberg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 2.**

Eine gute Legierung des Eisens mit anderen Metallen, besonders mit Mangan, Aluminium, Nickel, Chrom und Wolfram wird nach **D. R. P. 86 149** erhalten, wenn man dem geschmolzenen

Eisen ein Gemenge dieser Metalle in metallischem oder auch oxydiertem Zustande mit einem Kohlungsmittel zusetzt, das aus Kohle oder Koks mit Kalkbrei nach D. R. P. 74 819 hergestellt wird.

Bei Herstellung von Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram oder Molybdän entzieht man dem geschmolzenen Stahl mit Aluminium, das jedoch zur Vermeidung des Entstehens einer Eisen-Aluminiumlegierung nicht im Überschuß verwendet werden darf, fast sämtlichen Sauerstoff und setzt dann das betreffende Legierungsmetall mit einem Zuschlag zu, der die geringe, noch vorhandene Oxydmenge aufzunehmen hat. **(D. R. P. 90 746.)**

Bei Herstellung von Ferrochrom, Ferromangan und Ferrocer ebenso wie bei der Gewinnung von Metallen und Metallsulfiden überhaupt elektrolysiert man ein Gemenge z. B. von 10 Tl. Schwefeleisen und 9 Tl. Chromoxyd bzw. Mangandioxyd usw., arbeitet also mit Gemengen von Metalloxyden und Metallsulfiden, wobei die Mischungen als Kathode in den Stromkreis eines elektrischen Schmelzofens eingeschaltet werden. Es empfiehlt sich ein Zuschlag von Antimonsulfid, besonders bei jenen Metallen, die hoch schmelzen, weil dadurch die Reaktion erheblich beschleunigt wird. **(D. R. P. 94 405.)**

Über die Herstellung widerstandsfähiger, rostsicherer Druckplatten auf elektrolytischem Wege mit Verwendung von Eisensalzlösungen, die noch Chrom-, Nickel- oder Kobaltsalze enthalten, siehe **D. R. P. 339 127.**

Ein Verfahren zur elektrometallurgischen Darstellung kohlenstofffreier Metalle (Mangan, Nickel, Chrom). oder deren Legierungen mit Eisen durch Einwirkung von Siliciden auf Oxyd oder basisches Silicat der betreffenden Metalle ist durch die Anwendung eines elektrischen Ofens gekennzeichnet, in dem das geschmolzene Oxyd oder Silicat mit Silicidelektroden elektrolysiert wird. **(D. R. P. 175 886.)**

Ein Verfahren zur Verbesserung von Legierungen des Eisens mit Nickel, Mangan, Wolfram oder Chrom im Verhältnis ihrer Atomgewichte ist dadurch gekennzeichnet, daß man der Legierung bis zu 3% Vanadiumcarbid zusetzt, das geeignet ist, den nötigen Kohlenstoff in bequemer Dosierung einzuführen. **(D. R. P. 199 710.)** Vgl.:

Verfahren zum Umschmelzen von Ferromangan, Ferrosilicium und anderen Kohlenstoff aufnehmenden Legierungen unter einer unmittelbar aufgebrachten Koksschicht im elektrischen Ofen nach **D. R. P. 289 418.**

Zum Legieren von flüssigem Stahl mit anderen Metallen setzt man ihm diese als Erz oder in oxydischer Form mit Eisen und Kohle brikettiert zu. Die Briketts müssen so schwer sein, daß sie durch die Schlacke in das Metall eindringen und dann nach und nach in dem Maße, als sie sich erwärmen, schmelzen, so daß schon bei niederer Temperatur eine innige Legierung zwischen Eisen und zugesetztem Metall stattfindet, weil das reduzierte Metall im Entstehungszustande in das Eisen eintritt. **(D. R. P. 248 698.)**

Nach **A. P. 1 339 469** erhält man feinkörniges weiches schuppenfreies Gußeisen durch Schmelzen von 35% Roheisen, 60% Schrott, 5% Stahl und 5% Ziegelstein.

Nach **D. R. P. 292 279** und **337 777** taucht man zur Herstellung von Kunst- und Gebrauchsgegenständen gepreßten rohen Eisenschwamm nach evtl. Beizung oder Behandlung mit reduzierenden Gasen in verflüssigte, niedrig schmelzende Legierungen, bis allmählich eine Legierung aus dem Eisen und dem betreffenden Metall entstanden ist.

114. Ferrochrom allein oder mit C, Mn, W, Mo, (V), (Ni).

Über die chemischen und mechanischen Beziehungen zwischen Eisen, Chrom und Mangan siehe **J. O. Arnold** und **A. A. Reed**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1365.**

Eisen-Chromlegierungen, die, aluminothermisch hergestellt, keinen Kohlenstoff und 70—75% Chrom enthalten, sind so weich, daß sie sich leicht bearbeiten lassen. Bei Gegenwart von Kohlenstoff gewinnen sie erst die außerordentliche Härte. Legierungen mit weniger als 20% Chrom lassen sich besser gießen als reines Eisen, über 20% ist es kaum möglich einen blasenfreien Guß zu erhalten. Bei Legierungen mit höchstens 4% Chrom nimmt die Beständigkeit gegen verdünnte Salpetersäure mit steigendem Chromgehalt ab, von 4—14% nimmt sie außerordentlich rasch, von 14—20% langsam zu, ungefähr proportional mit dem Chromgehalt. Legierungen von 20—40% Chrom sind gegen Salpetersäure so beständig wie Chrom selbst, lösen sich aber schon in der Kälte in stark verdünnter Salpetersäure, die 5% Kochsalz enthält, während schließlich Legierungen von 40—100% Chrom der Salpetersäure allein und mit Kochsalz auch in der Siedehitze widerstehen. **(Metallurgie 8, 161 u. 193.)**

Als Widerstandsmaterial für elektrische Heizwiderstände eignet sich möglichst kohlenstofffreies Elektrolyteisen mit bis zu 45% Chrom als Legierung, die man zweckmäßig im Vakuum, jedenfalls in völlig kohlenstofffreier Atmosphäre schmilzt. **(D. R. P. 329423.)**

Zur Bereitung kohlenstoffarmen Ferrochroms setzt man dem kohlenstoffhaltigen geschmolzenen Ferrochrom Sauerstoff abgebende Chromoxyde zu. **(Norw. P. 32 402.)**

Zur Herstellung einer chemisch, besonders gegen Säuren, sehr widerstandsfähigen, aber doch mechanisch bearbeitbaren Eisenlegierung verarbeitet man das Eisen mit mehr als 10% Chrom (am besten etwa 60% Chrom) und 2—3% Molybdän, das durch Vanadium oder Titan ersetzt werden kann. Das Molybdän verdichtet das Gefüge und erhöht die Festigkeit der Legierung **(D. R. P. 246 035.)** Molybdän bewirkt, daß die Ferrochromlegierungen, ohne daß die mechani-

schen Eigenschaften ungünstig beeinflußt werden, besonders gegen Salpetersäure, die viel Kochsalz oder Salzsäure enthält, beständig sind. Nach **Ph. Monnartz (Metallurgie 8, 161 u. 193)** ist die Säurebeständigkeit von Metallen und Legierungen überhaupt entweder ihrer natürlich vorhandenen edlen Beschaffenheit oder der Passivität zuzuschreiben, deren Zustandekommen durch Sauerstoff bedingt ist.

Zur Herstellung von Chromeisen, Wolframeisen und Phosphorkupfer reduziert man die auf nassem Wege hergestellten unlöslichen Salze, z. B. die Doppelverbindung von Alkali-Calciumchromat mit Eisenchlorür und Kohle im Graphittiegel. Ebenso verarbeitet man das durch Zersetzung von wolframsauren Alkalien mit Eisenchlorür erhaltene wolframsaure Eisen bzw. das aus Kupferchlorid und Calciumphosphat gewonnene Kupferphosphat. **(D. R. P. 21 902.)**

Zur Gewinnung von Metallen (Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium) und deren Legierungen mit Eisen oder Nickel, z. B. des Ferrochroms, aus dem Chromit, der das Element als Sesquioxyd Cr_2O_3 und fast alles Eisen als Eisenoxydul enthält, reduziert man den Chromeisenstein mit feinverteiltem Silicium und einem basischen Flußmittel, an dessen Stelle die 8—15% Tonerde und 8—15% Magnesiumoxyd des Handelschromites treten können. Man arbeitet im elektrischen Ofen im stetigen Betrieb in der Weise, daß man den Strom direkt durch das geschmolzene Bad aus Erz, Silicium und Flußmitteln leitet, und erhält so in sehr guter Ausbeute und ruhiger Reaktion auch aus billigen, kieseligen Erzen Ferrochrom mit etwa 71% Chrom, 28,4% Eisen, 0,5% Kohle und 0,1% Silicium. **(A. P. 854 018.)**

Über die Gewinnung von Ferrochrom aus Chromeisenstein mit 35—43% Chrom, 3% Silicium und 1,5% Kohlenstoff mittels Siliciums oder Ferrosiliciums als Reduktionsmittel für das in elektrisch geschmolzenem Kalk verteilte Oxyd siehe **B. Neumann, Z. f. Elektrochem. 1908, 169.**

Die Herstellung von an Kohlenstoff sehr armem Ferrochrom bzw. anderen kohlenstoffarmen Eisenlegierungen durch Überdecken hochprozentigen, im elektrischen Ofen in reduzierender Atmosphäre geschmolzenen Ferrosiliciums mit einer Mischung von Chromoxyd bzw. Wolfram-, Molybdän-, Vanadium-, Titan-, Kobalt- oder Boroxyd und Kalk ist in **D. R. P. 302 675** und **302 862** beschrieben.

Eine, besonders für ölgehärtete Schmiedestücke, Automobil- und Lokomotivteile, auch für Zylinder für komprimierte Gase sehr verwendbare Legierung ist ein Stahl, der 0,25% Kohlenstoff, 0,45% Mangan, 0,80% Chrom und 0,18% Vanadium enthält, während Federn und solche Maschinenteile, bei denen hohe Elastizität gefordert wird, aus Stahl hergestellt werden, der 0,15% Kohlenstoff, 0,30% Mangan, ebensoviel Chrom und 0,12% Vanadium enthält. Auch die Kupfer- und Manganvanadiumlegierungen, ebenso wie die Chromnickelstähle, z. B. von der Zusammensetzung 0,25—0,45% Kohlenstoff, 0,50—0,70% Mangan, 1,00—1,50% Nickel, 0,60—0,80% Chrom und etwa 0,18% Vanadium, haben sich nach **G. L. Norris** gut bewährt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 283.)**

Eisenlegierungen für Panzerplatten enthalten nach **E. P. 164 960** 0,1—0,35% Kohlenstoff, 1—10% Chrom, 0,75—7% Silicium und 0,5—2% Mangan. Nickel darf höchstens in sehr kleinen Mengen vorhanden ein.

Zur Erzeugung von Messerschmiedewaren oder anderen glanzbehaltenden Eisengegenständen legiert man Eisen mit 9—16% Chrom und weniger als 0,7% Kohlenstoff. Eine geeignete Legierung mit 13% Chrom, 0,3% Kohlenstoff und 0,3% Mangan kann überdies, ohne weniger verwendbar zu werden, noch 1—2% Nickel, Kupfer, Kobalt, Wolfram, Molybdän oder Vanadium enthalten. **(A. P. 1 195 955.)**

Ein für Messerklingen geeigneter Chromstahl enthält bei völliger Abwesenheit freier Carbide in gehärtetem und getempertem Zustande 13% Chrom und je 0,3% Mangan und Kohlenstoff. **(A. P. 1 197 256.)**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 39** über die Wärmebehandlung von hochprozentigem Chromstahl widersteht ein Stahl mit 11—15% Chrom und 0,2—0,4% Kohlenstoff richtig hergestellt der Korrosion und gilt als vollständig rostfrei.

Über die Herstellung von Automateneisen, das auf automatisch arbeitenden Maschinen zu Massenartikeln verarbeitet werden kann, durch Zusatz von 0,3—1% Chrom, Wolfram, Molybdän oder anderen das Gefügekorn verkleinernden und die Flußgrenze steigernden Metallen zu weichem Flußeisen siehe **D. R. P. 300 732.**

Zum Härten von zu Magneten bestimmten Chromstahlstücken erhitzt man diese auf eine unter ihrem Haltepunkt liegende Temperatur und dann möglichst schnell auf die oberhalb dieses Haltepunktes liegende beste Härtetemperatur und schreckt schließlich in Wasser ab. Man erhält so auch bei Mangel an Wolfram geeignete Stahlmagnete. **(D. R. P. 308 291.)**

Spezialwerkzeugstähle enthalten nach **A. P. 1 206 833/834** und **1 206 902** 19,5% Cr und 1,35% C oder 13,5% W, 4% Cr, 1,5% V, 15% Co, 65% Fe und 0,65% C oder 1% Cr, 8% Mo, 5% Co und 1,5% V.

115. Ferrochrom mit anderen Metallen, besonders Ni, Co, W, V, Si.

Man unterscheidet zwei Gruppen von Chromnickelstahl, die sich durch verschiedene Struktur, Eigenschaften und namentlich Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion auszeichnen. Die Stahle der ersten Gruppe mit Martensitgefüge enthalten 10—15% Chrom, 1—3% Nickel, sind Selbsthärter, werden demnach bei rascher oder langsamer Abkühlung, beim Schmieden oder beim Glühen

hart. Durch langsames oder rasches Abkühlen von 680—750° abwärts werden diese Stahle bearbeitbar. Die zweite Austenitgruppe umfaßt Stahle mit 20—23% Chrom und 6—9% Nickel, die, im Gegensatz zu jenen der ersten Gruppe, völlig unmagnetisch sind und eine Wärmebehandlung erfordern, die im Erhitzen auf 1100—1200° und in folgender rascher Abkühlung besteht. Beide Gruppen enthalten zwischen 0,1—0,3% Kohlenstoff und sind so rostsicher, daß sie zur Herstellung von Turbinenschaufeln, Ventilen, Taucherkolben, aber auch Salpetersäurepumpen und besonders für zahnärztliche Instrumente, Gebißplatten und Metallspiegeln dienen können. Die der Zusammensetzung nach zwischen den beiden Gruppen liegenden Stähle zeigen ungünstige mechanische Eigenschaften. Chromnickelstahl mit hohem Chromgehalt dient vor allem zur Herstellung von Behältern für Säuren und Ammoniak. **(B. Strauß, Naturwiss. 8, 812.)**

Als Ersatzstähle für Chrom-Nickel- und Nickelstahl kommen nur reine Chrom- und reine Manganstähle in Betracht, andere, auch Silicium enthaltende Legierungen sind nach **E. Kothny** ungeeignet. **(Zentr.-Bl. d. Hütt.- u. Walzw. 1919, 903.)**

Ein Stahl, der sich zum direkten Gießen von Hohlgeschossen eignet, die besonders dafür bestimmt sind, Panzerplatten zu durchschießen, mit hohem Kohlenstoffgehalt (0,6—1,75%), enthält 0,25—5% Chrom und 0,25—7% Nickel, in einem Spezialfall neben 0,7—1,1% Kohlenstoff 1,8—2,5% Nickel, 1,7—2,2% Chrom, etwa 0,2% Aluminium und 2,5% Silicium und höchstens 0,2% Mangan. Der Stahl ist dann fast selbsthärtend, unmittelbar gießbar und läßt sich leicht tempern, walzen und schmieden. **(D. R. P. 137 356.)**

Zur Herstellung einer selbsthärtenden Eisen- oder Stahllegierung verschmilzt man das Metall in relativ kleinen Mengen und setzt ihm allmählich 2,5—5% Chrom, 0,35—2% Mangan, 0,25—1% Vanadium, evtl. auch 0,5—1,5% Wolfram und 0,04—6% Nickel zu. Das Wolfram fällt weg, wenn die Legierung weniger hart als zäh sein soll. **(D. R. P. 201 708.)**

Zur Herstellung von Chrom-Nickelstahl für Panzerplatten und Geschosse unterwirft man den 0,65—0,80% Kohlenstoff, 3—4% Chrom und 2,5% Nickel enthaltenden Stahl einer ganz besonderen, in der Schrift beschriebenen, durch Erhitzung und Abkühlung bewirkten Härtung und erhält, je nach der Arbeitsweise, eine nur einseitig gehärtete Platte ohne Zementierung mit verschieden dicker und harter gehärteter Schicht. **(D. R. P. 239 080.)**

Zur Herstellung von gegen Korrosion besonders beständigen Gegenständen aus Stahl, der 6—25 bzw. 15—40% Chrom, 20—0,5 bzw. 20—4% Nickel und bis zu 1% Kohlenstoff enthält, unterwirft man die Gegenstände, die zur Erzeugung von Schußwaffenläufen, Turbinenschaufeln usw. bestimmt sind, einer besonderen Wärmebehandlung, die durch eine Erhitzung auf eine zwischen 500° und dem kritischen Punkte liegende Temperatur und folgende rasche oder langsame Abkühlung gekennzeichnet ist, wobei die Legierungen vorher zur Verbesserung der mechanischen Bearbeitbarkeit einer Erhitzung auf 800—1000° bzw. einer folgenden Erhitzung auf 1100—1200° mit anschließender rascher oder langsamer Abkühlung unterworfen werden. **(D. R. P. 304 126 und 304 159.)**

Ein besonders harter Stahl enthält nach **A. P. 1 358 831** neben wenig Kohlenstoff höchstens je 1% Nickel, Chrom und Molybdän.

Eine für die Metallurgie geeignete Ferrochromnickellegierung setzt sich zusammen aus 16 bis 38% Eisen, 24—37% Chrom, 5—60% Nickel und 0,3—0,8% Kohlenstoff mit wenig Silicium und Spuren von Schwefel und Phosphor. **(Chem. Zentr.-Bl. 1920, II, 668.)**

Über die Arbeitsbedingungen für die Erzeugung von Chromnickelstahl für Fliegerwellen siehe **E. Kothny, Stahl u. Eisen 40, 41** u. **677.**

Die Herstellung von leicht schweißbarem und härtbarem Kobaltstahl, der 1,532% Kohlenstoff, 2,5% Kobalt und 1,5% eines Metalles der Chromgruppe oder auch Titan enthält, ist in **D. R. P. 130 686** beschrieben.

Ein bei 1200° härtbarer Kobalt-Chromstahl, erhaltbar aus Chrom-Kohlenstoffstahl durch Kobaltzusatz, lieferte Sägen, die noch nach 4 Tagen gebrauchsfähig waren, während bester Wolframstahl schon nach 2 Tagen, gewöhnlicher Kohlenstoffstahl schon nach einem halben Tag weich wurde. **(Zentralbl. 1919, IV, 369.)**

Der Zusatz von 1—5% einer aus 10 Tl. Wolfram und 90 Tl. Chrom bestehenden Legierung zu Eisen oder Stahl bzw. die Erzeugung eines silberfarbigen, äußerst politurfähigen Metalles aus 67 Tl. Stahl und 33 Tl. einer Wolfram-Chromlegierung, die aus 5 Tl. Wolfram und 95 Tl. Chrom bestand, wurden bereits in einem englischen Patent von 1873 geschützt. **(Dingl. Journ. 211, 485.)**

Über Herstellung von Ferrochromlegierungen unter Zusatz von brikettiertem Wolfram und Vanadium neben Aluminium siehe **E. P. 159 280.**

Durch Ersatz des Wolframs in Schnelldrehstählen durch Chrom in der Höhe von 7—12%, wobei andere Bestandteile wie Bor, Molybdän, Vanadin, Titan, Kobalt oder Wolfram in der Höhe von je 1—2% vorhanden sein können, erhält man unter besonderen, in der Schrift beschriebenen Maßnahmen, hochwertige Schnelldrehstähle. Der Stahl wird behufs Härtens erst 50—100° über seine Härtetemperatur von etwa 700—800° überhitzt und in Wasser von 18° abgeschreckt, dann bei seiner richtigen Härtetemperatur gehärtet. **(D. R. P. 310 042.)**

Auch ohne Zusatz von Wolfram oder Molybdän erhält man Schnellarbeitsstahl aus einem Eisen, das 0,6—1,2% Kohlenstoff, 1—2% Mangan, 0,1—0,3% Silicium, 3—10% Chrom und 1—5% Kobalt bzw. 0,15—2% Vanadium enthält. **(D. R. P. 300 731.)**

Radreifen aus Chrom-Vanadiumstahl sollen nach den Lieferungsbedingungen in sauer zugestelltem Ofen erzeugt werden und 0,50—0,65% Kohlenstoff, 0,60—0,80% Mangan, 0,80—1,10% Chrom und über 0,16% Vanadium enthalten. **(E. Preuß, Stahl u. Eisen 33, 489.)**

Ein harter Chromsiliciumstahl, der evtl. auch Nickel enthält, wird aus manganarmem, weniger als 0,6% Kohlenstoff enthaltendem Stahl und soviel Chrom und Silicium im Tiegel hergestellt, daß die Summe der beiden Stoffe 1,5—2,5% beträgt. Die niederste Grenze wird dann gewählt, wenn man dem Stahl überdies 1,5% Nickel zusetzt. Als Tiegeleinsatz wählt man Kaliumbichromat, evtl. im Gemisch mit Chromsäure, um zu vermeiden, daß aus dem Graphit- oder Kohlentiegel Kohlenstoff in den Stahl geht. **(D. R. P. 127 226.)**

Eine säure- und temperaturbeständige Legierung besteht aus Eisen mit höchstens 18% Silicium und höchstens 70% Chrom. Die Legierungen sind voll bearbeitungsfähig wie Stahl und sind auch gegen Schwefelsäure beständig. **(D. R. P. 277 855.)**

Eine auch bei hohen Temperaturen beständige Eisenlegierung enthält nach **A. P. 1 378 941** 10—20% Chrom, 2—6% Silicium und geringe Mengen Kohlenstoff und Mangan.

116. Nickelstahl, Ferronickel, Kobaltstahl allein oder mit Zusatzmetallen. — Monelmetall.

Die Beschreibung der Gewinnung von Nickel und Ferronickel durch Verblasen des Rohmateriales in einem mit basischer Ausfütterung versehenen Wassermantelofen zum Zweck der restlosen Entfernung des Siliciums und Arsens findet sich in **E. P. 17 632/1890.**

Zur direkten Gewinnung von schmiedbarem Ferronickel und Ferrokobalt kann man entweder die Erze direkt verwenden oder ein geeignetes Ausgangsprodukt durch Zusammenschmelzen von Nickelkobalt und Chromerzen herstellen. Man verschmilzt dann, wenn z. B. ein Nickelrohstein vorliegt, der 25% Nickel, 64% Eisen und 11% sonstige Beimischungen enthält, 82 Tl. der Nickelschmelze, 8 Tl. Mangansuperoxyd und 10 Tl. Ferrocyankalium mit evtl. Zusatz von 0,1 Tl. Aluminium. **(D. R. P. 29 547.)**

Zur Erzeugung von Nickelstahl aus Nickelerz röstet man gewisse Nickel und Kupfer enthaltende Schwefelkiese zu einer Nickeleisenlegierung, die noch Kupfer und Edelmetalle enthält, und raffiniert diese Legierung elektrolytisch unter Gewinnung von reinen Nickel-Eisenkathoden, die mit geeigneten Zuschlägen zu erstklassigem Nickelstahl verschmolzen werden. Während der Elektrolyse bleiben die Edelmetalle und das Kupfer im Anodenschlamm zurück und werden als wertvolle Nebenprodukte aus diesem abgeschieden. **(A. P. 923 005.)**

Die Herstellung von Nickelstahl aus einer aus Nickel-Kupferstein gewonnenen Nickel-Kupferlegierung, in deren Lösung man das Kupfer durch Eisen ersetzt, worauf man die Nickel-Eisenlegierung elektrolytisch ausfällt und mit Stahl verschmilzt, ist in **A. P. 1 356 342** beschrieben.

Zur Herstellung von Ferronickel oder Nickelstahl unmittelbar aus Rohstoffen, die, wie gerösteter Nickelstein, geröstete Nickelspeise oder Nickelstahlwalzsinter wenig Nickeloxyd enthalten, verschmilzt man das Material mit Kalk, Magnesia oder gebranntem Dolomit und soviel Kohlenstoff, daß nur das Nickeloxyd reduziert wird. Bei der Bereitung des Nickelstahles setzt man dem auf Stahl zu verfrischenden, Kohlenstoff und Silicium enthaltenden Eisenbade in einem basisch ausgekleideten Schmelzofen von jenem Ausgangsmaterial soviel zu, als dem in den Stahl einzuführendem Gewicht Nickel in Form von Nickeloxyd entspricht. **(D. R. P. 288 644.)**

Über den Unterschied zwischen elektrolytisch und thermisch hergestellten Nickel-Eisenlegierungen, speziell was die Struktur anbetrifft, siehe **R. Kremann, C. Th. Suchy** und **R. Maas, Wien. Monatsh. 34, 1757.**

Eine Legierung, die sich zur Herstellung von Preßglasformen eignet, besteht nach **D. R. P. 34 137** aus 100 Tl. Eisen, dem man je nach seiner Beschaffenheit 10—25% Nickel oder Kobalt zusetzt.

Nach einem Referate in den **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1897, 261** soll sich die aus 36 Tl. Nickel und 64 Tl. Eisen bestehende Legierung durch einen außergewöhnlich geringen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnen. Eine Legierung von 55% Eisen und 45% Nickel besitzt nach **Belloc**, Ref. in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1908, 382,** denselben Ausdehnungskoeffizienten wie Glas und hat die Eigenschaft in geschmolzenem Zustande verschiedene Gase (Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff) aufzunehmen. Sie eignet sich besonders zur Herstellung von Elektroden für Geißler-Röhren.

Eine verschiedenen Zwecken dienende Legierung, die im Ton- oder Graphittiegel geschmolzen wird, enthält nach **E. P. 173 811** 91% Eisen und 9% Nickel.

Die sog. unveränderlichen Nickelstähle mit etwa 36% Nickel, 0,5% Kohlenstoff und 0,5% Mangan eignen sich wegen ihrer Beständigkeit bei Temperaturunterschieden und dementsprechend wegen ihres geringen Ausdehnungskoeffizienten, der zwischen —100° und +150° fast Null ist, besonders zur Herstellung von Maßstäben und Instrumenten, bei denen bestimmte Abstände zwischen einzelnen Punkten unabhängig von der Temperatur bestehen bleiben müssen. Der unter dem Namen Invar im Handel befindliche Nickelstahl eignet sich besonders für die Konstruktion von Uhren und Chronometern, während eine andere, ähnliche Legierung mit dem Ausdehnungskoeffizienten des gewöhnlichen Glases den Namen Dilver führt und schließlich unter

dem Namen Platilit ein 46% Nickel enthaltender Stahl im Handel ist, der sich, was Wärmeausdehnung betrifft, wie Platin verhält. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 43.**)

Zur Herstellung alkalibeständiger Schmelzkessel, Rohre, Verdampfer oder Ventile verarbeitet man chemisch reines, vor allem kohlenstofffreies Eisen, wie z. B. Elektrolyteisen, allein oder in Legierung mit 5% Nickel oder Wolfram. Solche Kessel erlitten bei 100stündiger Behandlung mit schmelzendem Kali einen Verlust von 0,5%, aus Elektrolyteisen 2,75% und aus Siemens-Martinstahl 26,5%. **(D. R. P. 326 032.)**

Reine Eisen-Nickellegierungen werden durch den Zusatz von 2% Mangan oder Titan dadurch leichter schmiedbar, daß die Festigkeit des zwischen den Krystallen eingelagerten amorphen Materiales erhöht wird. Mangan ist daher als ein notwendiger Bestandteil der Eisen-Nickelstähle aufzufassen. **(T. D. Yensen, Zentralbl. 1920, IV, 249.)**

Nach **E. P. 14 955/10** besteht eine für Panzerplatten besonders geeignete Stahllegierung aus einem Nickelmolybdänstahl, der event. auch Wolfram und höchstens 0,25% Kohlenstoff enthält.

Für Panzerplatten eignet sich nach D. R. P. 130 604 ein Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt 0,15% nicht übersteigt und der 5—6% Nickel und etwas mehr als 0,5% Chrom enthält. Die in beliebiger Größe hergestellten Platten werden auf einer Seite zementiert und dann gehärtet, indem man sie auf 750—800° erhitzt und abschreckt.

Ein zur Herstellung von Panzerplatten besonders geeignetes Material besteht aus einem Stahl, der in 100 Tl. Eisen 0,3—0,5% Kohlenstoff, 3—5% Nickel, 0,5—1,5% Chrom und weniger als 0,35% Mangan enthält, und dem man im geschmolzenen Zustande 0,5—1,5% Molybdän oder 1—3% Wolfram oder besser noch 0,2—0,5% Vanadium zusetzt. Diese drei Zusatzmetalle können auch zusammen oder sich gegenseitig vertretend beigefügt werden, und ersetzen den hohen Kohlenstoffgehalt der Auftreffseite der zementierten Platten, deren Härte dann genügend groß ist, um die Geschosse zersplittern zu lassen. **(D. R. P. 213 480.)**

Ein Nickelstahl, der sich besonders zur Anfertigung von Automobilachsen und Gelenkteilen eignet, besteht nach Techn. Rundsch. 1906, 47 aus Eisen mit einem Gehalt von 0,3% Kohlenstoff, 3,5% Nickel, 0,1% Silicium, 0,03% Schwefel, 0,04% Phosphor und 0,18% Mangan, während für Triebwerke und Triebräder der gewünschten größeren Härte wegen ein Chromnickelstahl Verwendung findet, der neben den schon genannten Bestandteilen 0,5% Kohlenstoff, 1,4% Nickel und 3,26% Chrom enthält.

Ein Stahl von außerordentlicher großer Zugfestigkeit enthält nach **Chem.-Ztg. 1922, 547,** 0,4—0,5% Kohlenstoff, 1—1,5% Silicium, 3—3,25% Nickel und 0,6—0,8% Mangan.

Eine widerstandsfähige Stahllegierung enthält nach **A. P. 1 366 254** Uran, Silicium und Nickel.

Zur Verbesserung von unmagnetischem Nickelmanganstahl, namentlich hinsichtlich der Streckgrenze, der Bearbeitbarkeit durch schneidende Werkzeuge und der Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes setzt man ihm 1—6% Silicium zu. **(D. R. P. 310 101.)**

Aus manchen Erzen (Sudburg-Erze) kann man direkt Kupfernickelstähle herstellen, die in der Qualität den kupferfreien Nickelstahl übertreffen, ohne daß die Fabrikation komplizierter würde. Ein solcher Stahl enthält neben 3,62% Ni, 0,44% C, 0,48% Cu und 0,5% Mn geringe Mengen Silicium, Phosphor und Schwefel. Eine korrosionssichere Legierung besteht aus 68% Eisen, 9% Kupfer, 22% Nickel und 0,22% Sauerstoff. **(Z.Bl. 1920, II, 668.)**

Man schmilzt z. B. sulfidische Nickel-Kupfer-Eisenerze unter geeigneten Zuschlägen auf Eisenkupfernickelstein, beseitigt evtl. zu hohen Eisengehalt durch Bessemern, calciniert den Stein zur Entfernung des Schwefels und zur Herstellung der Oxyde und reduziert diese mit Kohle, deren Menge so zu regeln ist, daß keine harten metallischen Knötchen entstehen. Man gewinnt so die Legierungen, die 25—50% Nickel, 5—20% Kupfer, 30—70% Eisen enthalten und vermöge des Nickelgehaltes leicht mechanisch bearbeitbar sind. Nach **G. A. Roush** bewirken 10—20% Nickel die höchste erreichbare Härte des Nickeleisens, während der Kupferzusatz bis zu 8% das Eisen allmählich, aber unregelmäßig härtet. Die Legierungen sollen das kostspielige Reinnickel ersetzen und kommen unter dem Namen Monelmetall in den Handel. **(A. P. 965 871);** vgl. Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 131** u. **[190].**

Nach E. P. 16 177/10 wird eine weißblechartige Legierung hergestellt, durch Schmelzen von Nickel, Eisen und Kupfer, worauf man Aluminium hinzufügt und nochmals erhitzt. Durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure wird die Legierung beständig gegen schwache, organische Säuren.

Eine weißliche Legierung von großer Festigkeit wird nach A. P. 965 871 hergestellt aus 65% Eisen, 25% Nickel, 10% Kupfer und 0,2% Kohlenstoff.

Leicht schweißbarer und härtbarer Kobaltstahl wird nach D. R. P. 130 686 erhalten, wenn man reines, weiches Eisen mit 2,5% Kobalt, 1,532% Kohlenstoff und etwa 1,5% eines Metalles der Chromgruppe (Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran) oder auch mit Titan legiert. Es kommen z. B. auf 1000 Tl. weiches Eisen 58,3 Tl. Holzkohle und 97,2 Tl. Chromoxyd oder 103,5 Tl. Molybdänsäure usw. Von diesen Legierungen dienen dann 346—362 Tl. als Zusatz zu der Grundlegierung aus 1000 Tl. reinem Federstahl (0,65 C) u. 32,2 Tl. Kobaltmetall.

Ein Spezialwerkzeugstahl hergestellt nach **A. P. 1 206 902, 1 206 833/834** enthält 8% Mo, 5 Co, 4% Cr und 1,5% V.

Eisenlegierungen, die hohe Temperaturen auszuhalten haben, werden nach **A. P. 1 357 549** bis **1 357 550** mit 10—20% Kobalt, ebensoviel Chrom und mindestens je 0,2% Kohlenstoff, Silicium und Mangan bzw. mit 40—60% Chrom hergestellt, dem man 10—20% eines anderen Chrommetalles und Metalle der Eisengruppe zusetzt.

Ein sehr harter aber spröder japanischer Magnetstahl, der leicht magnetisierbar ist und lange Zeit magnetisch bleibt, enthält nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 80** 30—40% Kobalt, 5—9% Wolfram, 1,5—3% Chrom und 0,4—0,8% Kohlenstoff.

Zur Herstellung von hochmagnetischen Stahllegierungen setzt man einem Stahl, der 0,52% Kohlenstoff, 0,57% Mangan, 1,85% Chrom, 0,62% Nickel und 7,82% Wolfram enthält, 17,77% Kobalt zu. **(E. P. 164 039.)**

117. Wolframstahl, Ferrowolfram (Mo, V).

Über Wolframstahl siehe auch die ältere Literatur: **Dingl. Journ. 151, 74; Verhandl. d. Ver. f. Gewerbefleiß. in Preuß. 1858, 144; Mitt. d. N.-Öster. Gew.-Ver. 1859, 141; Polyt. Notizbl. 1859, 204; Chem. Zentralbl. 1859, 395; Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 1240.** — Fabrikatorisch hat **Franz Mayr** in Leoben den Wolframstahl zuerst im Großen dargestellt.

Schon um 1860 auf der Königl. Eisengießerei in Berlin in Graphitschmelztiegeln bei heftiger Weißglut ausgeführte Schmelzversuche ergaben, daß 1—3% Zusatz von Wolframsäure zu Eisendrehspänen von grauem Gußeisen eine nur wenig wahrnehmbare Veränderung des Eisens bewirkten, bei 10% Zusatz erhielt die Eisenlegierung stahlartige Eigenschaften, bei 15% Zusatz war die Legierung schon fast als reiner Stahl zu bezeichnen usw. Das Eisen läßt sich in jedem Verhältnis mit Wolfram legieren. Beim Versuch, das Eisen mit 80% Wolfram zu legieren, entstand eine damals unschmelzbare Masse. **(Dingl. Journ. 159, 359.)**

Levallois stellte schon 1873 durch Zusammenschmelzen von Eisen, Wolfram und Nickel, im Verhältnis 93 (95) (97) : 6,5 (4,5) (2,5) : 0,5 (0,5) (0,5), mit 36 Tl. Borsäure, 32 Tl. calciniertem Quarz und 32 Tl. gewaschenem kohlensaurem Kalk als Flußmittel hochwertige Spezialstähle her. **(D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 16.)**

Zur Herstellung von Wolframstahl verschmilzt man den Stahl im Tiegel mit Wolframerz, das die beigemengte Kieselsäure noch enthält (bzw. stellt kieselsäurehaltiges Wolfram dadurch her, daß man das Wolframerz mit Salzsäure in Anwesenheit eines Chlorüberträgers behandelt und den unlöslichen Rückstand im Ofen reduziert) und scheidet die Kieselsäure erst in dem zur Stahlbereitung dienenden Tiegel ab. Man verwendet also nicht, wie man es bis dahin für nötig hielt, reines Wolfram mit nur 2—5% Verunreinigungen, sondern spart die Kosten für die Reindarstellung und gewinnt, auch wenn das Wolfram nur 80% Reinmetall hält, einen brauchbaren Stahl, da jene Verunreinigungen während des Schmelzens im Tiegel in die Schlacke gehen. **(D. R. P. 246 386.)**

In Sheffield verfährt man zur Herstellung dieses Edelstahles in der Weise, daß man die genau gewogenen Mengen Eisen und Zuschläge wie Wolfram, (Vanadium und Molybdän) in die vorgewärmten Schmelztiegel bringt und diese in den Öfen völlig mit Koks und Kohle umpackt, 4 bis $4^1/_2$ Stunden auf Schmelztemperatur ihres Inhaltes erhitzt. Man gießt dann das flüssige Metall möglichst schnell in Gußeisenformen, kühlt die Barren langsam ab, beizt sie mit Schwefelsäure, wäscht und erteilt ihnen durch Hämmern oder Walzen die gewünschte Endform. **(Zentr.-Bl. f. Hütt.- u. Walzw. 1919, 1043.)**

Zur Herstellung von Ferrowolfram setzt man dem Wolframerz vor dem Schmelzen im elektrischen Ofen zum Zwecke der Ausbeuteerhöhung so geringe Mengen Schwefel oder eines Sulfides zu, daß der im Erz enthaltene Kalk nicht gebunden wird. **(Norw. P. 32 948.)**

Zur Gewinnung von Legierungen des Eisens mit Molybdän, Vanadin oder Wolfram schmilzt man die zugehörigen Schwefelerze mit metallischem Eisen oder weniger gut, da Metallverluste eintreten, mit Eisenerz und Kohle, zieht aus dem geschmolzenen Bade das Schwefeleisen ab, und setzt der Legierungsschmelze Silicium, Aluminium, Mangan oder ein Kalk-Kohlegemisch oder andere entschwefelnde Mittel zu. Kupferhaltige Erze stören den Prozeß nicht, da Schwefelkupfer durch Eisen nicht reduziert wird. **(D. R. P. 334 065.)**

Zum Gießen von Bohrwerkzeugen verschmilzt man 17,25 Tl. Roheisen, 4,5 Tl. Manganeisen, 2 Tl. Chrom und 7,5 Tl. Wolfram unter einer Decke von Holzkohle und calciniertem Borax in Graphittiegeln, und fügt der in Tontiegeln wiederholt mit 65 Tl. Stabeisen umgeschmolzenen Legierung weiter 2 Tl. Aluminium und eine Legierung von 1 Tl. Kupfer und 0,75 Tl. Nickel zu. Aus der so erhaltenen, ebenfalls unter Holzkohle mit Flußmitteln geschmolzenen Legierung gießt man dann die Bohrer oder Meißel in Sandformen. Für Schneidewerkzeuge verwendet man 17,25 Tl. Roheisen, 3 Tl. Manganeisen, 1,5 Tl. Chrom, 5,25 Tl. Wolfram, 1,25 Tl. Aluminium, 0,5 Tl. Nickel, 0,75 Tl. Kupfer und 70,5 Tl. Stabeisen. Die erhaltenen Werkzeuge haben ohne besondere Härtung die Härte von getempertem Stahl und werden durch Reibungswärme während des Gebrauches nicht weicher. **(D. R. P. 62 852.)**

Zur Herstellung besonders wertvollen Schnelldrehstahles setzt man einer bekannten Komposition von z. B. Eisen mit 18% Wolfram, 5% Chrom, 1% Vanadium, 0,75% Molybdän und 0,70% Kohlenstoff noch 10% Kobalt zu. **(D. R. P. 281 386.)**

Einen Schnelldrehstahl erhält man ferner durch Legieren des Stahles mit höchstens 7% Wolfram und soviel Kobalt und Molybdän, daß von letzterem zwischen 2 und 6% und vom Kobalt

5—2% in Summe jedoch höchstens 10% beider Metalle vorhanden sind. Eine geeignete Mischung gewinnt man z. B. aus Eisen, 0,65% Kohlenstoff, 5,5% Wolfram, 3,2% Molybdän, 3,5% Kobalt, 4,8% Chrom und 0,4% Vanadium. Mehr als 6% Molybdän machen den Stahl schwer schmiedbar, wärmeempfindlich und spröde. **(D. R. P. 300 765.)**

Ein hochlegierter Schnellarbeitsstahl hatte nach den Untersuchungen von **G. Schlesinger** eine Zusammensetzung von Stahl mit 16,40% Wolfram, 4,38% Chrom, 5,03% Kobalt, 0,76% Kohlenstoff, 0,28% Silicium, 0,10% Mangan, 0,3% Molybdän, 0,62% Vanadium, 0,06% Kupfer, 0,01% Phosphor und 0,032% Schwefel. **(Stahl u. Eisen 33, 929.)**

Nach ausgedehnten Untersuchungen kommt **Taylor** zu dem Schluß, daß ein Stahl mit einem Gehalt von 17,81% Wolfram, 5,95% Chrom, 0,682% Kohlenstoff, 0,32% Vanadium, 0,70% Mangan und 0,049% Silicium sich als Werkzeugstahl für Schnelldrehzwecke am besten eignet. Dabei wirkt das Vanadin nur reinigend und ist in den geringen Mengen zugesetzt im Fertigstahl überhaupt nicht mehr nachweisbar, sondern geht mit den Verunreinigungen in die Schlacke. **(Stahl u. Eisen 1907, 1058** u. **1085.)**

Schnelldrehstahl mit Zusätzen von Wo, Cr, Vd arbeitet zehnmal so schnell als der nur Kohlenstoff enthaltende Werkzeugstahl. **(Chem.-Ztg. 1922, 339.)**

Der Spezialwerkzeugstahl nach **A. P. 1 206 902, 1 206 833/834** enthält 13,5% W, 4% Cr, 1,5% Vd, 15% Co, 65% Fe und 0,65% C.

Siehe auch die Herstellung von Schnelldrehwerkzeugstahl nach **E. P. 165 919.**

Über die Behandlung von Schnelldrehstahl durch Schmieden bei 1090° siehe **E. P. 163 110.**

Ein dauerhafter Magnetstahl besteht nach **A. P. 936 330** aus Eisen mit 5,25% Wolfram, 0,65% Kohlenstoff, 0,15% Silicium, 0,25% Mangan, 0,20% Chrom, 2,50% Aluminium und 0,02% oder weniger Schwefel und Phosphor.

118. Molybdän- und Vanadinstahl. Ferrovanadin.

Zur Herstellung von Molybdänkohleneisen glüht man den Niederschlag aus molybdänsaurem Natron und Eisenvitriol oder Eisenchlorür mit 27% Kohle gemischt und erhält so reguliniches Ferromolybdän, das 60% Molybdän und 5% Kohle enthält. Auf ähnliche Weise wird das zur Herstellung von Bronzelegierungen verwendete Molybdänkupfer gewonnen. **(D. R. P. 72 901.)**

Zur Darstellung von Ferromolybdän mit niedrigem Kohlenstoffgehalt schmilzt man Wulfenit im elektrischen Ofen mit der angemessenen Menge Koks und Magnesiumcarbonat, fängt das abdampfende Blei auf, laugt die gepulverte Schmelze mit kochendem Wasser aus und gewinnt aus der Lösung durch Krystallisation Magnesiummolybdat. Die bei Rotglut calcinierten Krystalle werden mit der berechneten Menge 50proz. Ferrosiliciums gemahlen und in einem Ofen mit zwei hintereinander geordneten Herden auf Ferromolybdän mit 72% Molybdän verschmolzen. Durch Behandlung des molybdänsauren Magnesiums mit Molybdänsilicid würde man reines Molybdän erhalten. **(G. Gin, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1269.)**

Über Herstellung von Molybdänstahl im elektrischen Ofen durch direkte Reduktion von Eisenerz unter Zusatz von Molybdän in Form von Molybdänit und evtl. Verwendung von Ferrosilicium als Entschwefelungsmittel, wenn man Molybdänstahl mit niedrigem Schwefelgehalt erhalten will, siehe **E. T. Dittus** und **R. G. Bowman,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1213.**

Eine nicht rostende Eisenlegierung besteht aus Eisen und kleinen Mengen Kupfer und Molybdän. **(A. P. 1 363 564.)** Vgl. auch **A. P. 1 355 589—590.**

Als Ersatz des Wolframstahls für Schnellarbeitswerkzeuge kann man eine Legierung verwenden, die neben Eisen 6—10% Molybdän, 3—6% Chrom, 0,5—0,8% Kohlenstoff und je 0,2—0,4% Mangan und Silicium enthält. **(D. R. P. 309 175.)** Nach dem Zusatzpatent soll das Korn der Legierung durch einen Zusatz von Vanadium verfeinert, ihre Zähigkeit und Schnitthaltigkeit gesteigert werden, ebenso wie ein Zusatz von Kobalt den Temperaturbereich, aus dem heraus der Stahl gehärtet wird, wesentlich erweitern soll. Die Legierung setzt sich demnach zusammen aus Eisen mit 0,5—0,8% Kohlenstoff, 6—10% Molybdän, 3—6% Chrom, je 0,2—0,4% Mangan und Silicium und 0,15—2% Vanadium bzw. statt des letzteren 0,5—3,5% Kobalt. **(D. R. P. 312 311.)**

Bei der Erzeugung von Molybdänstahl verwendet man statt des mit schädlichen Stoffen, wie Eisen- und Kupferkies, vererzten Molybdäns, das vorher auf kostspieligem Wege gereinigt werden muß, reines Calciummolybdat. Die Verbindung enthält 40% Metall und wird durch Kohlenstoff oder Kieselsäure leicht reduziert; ihr Kalkgehalt verhindert die Verflüchtigung des Molybdäntrioxydes, doch muß man die Verbindung in den Anfangsstadien der Reaktion zusetzen, um die Molybdänaufnahme durch das Eisenbad zu begünstigen. **(A. Kissock,** Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 15.)**

Eine Stahllegierung setzt sich nach **A. P. 1 401 925—926** zusammen aus reinem Eisen, 0,40 bis 0,65% Kohlenstoff, 0,5—0,8% Mangan, 1,5—2,1% Silicium und 1—1,25% Molybdän.

Den Einfluß von 0,2% Vanadium auf Stähle mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt erörtert **A. Mc. William** und **E. J. Barnes** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1419.**

Über den Einfluß von Vanadium auf die physikalischen Eigenschaften des Gußeisens siehe **W. H. Hatfield,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1370.**

Über die chemischen und mechanischen Beziehungen zwischen Eisen, Vanadium und Kohlenstoff und das Verhalten von Vanadinstählen, die zwischen 0,6 und 1,1% C, 0,71—13,45% V,

0,05—0,47% Si, 0,01—0,03% P, 0,06—0,12% Mn, weniger als 0,04% S und 0,01% Al enthielten, siehe das Ref. über eine Arbeit von **J. O. Arnold** und **A. Read** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1527.**

Zur Herstellung von Vanadinstahl führt man das Vanadin als Vanadinpentoxyd oder als Calciumvanadat ein oder man stellt aus rohen Vanadinsalzen und -oxyden auf aluminothermischem Wege oder durch Reduktion mittels Siliciums Ferrovanadin her, in letzterem Falle im elektrischen Ofen. Bei verschiedener Arbeitsweise mit Mischungen von Vanadinpentoxyd, Calciumvanadat, Aluminium, Silicium, Eisenoxyd und Kalk gelang es **W. F. Bleecker** und **W. L. Morrison** größere Mengen des Vanadins in die Legierungen einzuführen, als dies bei den üblichen Verfahren mit Ferrovanadin möglich ist. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 14.**)

Über Herstellung des Ferrovanadiums durch Elektrolyse des Vanadiumtrioxyds, gelöst in Calciumfluorvanadinat $V_2F_6 \cdot 3\,CaF_2$, mit Kohlenanoden und Ferrovanadiumkathoden in mit geschmolzener Tonerde (die mit Goudron und etwas Vanadinsäureanhydrid zusammengebacken wird), ausgekleideten elektrischen Öfen berichtete **G. Gin** auf dem 7. Int. Chem. Kongreß in London, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1268.**

Über die Herstellung von Ferrovanadium (30—35% V, 10—15% Si, 5—10% Mn und 2—5% Al) und seine Verwendung im Eisengießereibetrieb siehe **G. L. Norris, Met. Chem. Eng. 1911, 361.**

Nach A. P. 874 018 erzeugt ein Vanadiumzusatz von ¼ % zum Gußeisen eine sehr harte Schicht auf Hartgußstücken. Das Material selbst wird dichter und zäher, die Zugfestigkeit wird vergrößert und die Elastizitätsgrenze erhöht. Vgl. P. Pütz, Metallurgie 1906, 635 u. 649.

Das meist aus Amerika eingeführte Ferrovanadin mit einem Gehalt von 20 bis höchstens 50% Vanadium enthält je nach seiner Herstellung auf elektrothermischem oder aluminothermischem Wege in ersterem Falle nie unter 1%, häufig bis zu 6% Kohlenstoff, während nach der zweiten Darstellungsweise Ferrovanadin mit einem Aluminiumgehalt von 0,5—4%, sogar 10 oder auch 15% in den Handel kommt. Überdies enthält die Legierung noch häufig außer C und Si (vorhanden als Carbid bzw. Silicid) Arsen, Stickstoff, Mangan, Schwefel, Sauerstoff und Phosphor. Ferrovanadinsorten mit Phosphor und Sauerstoff sind stets zu verwerfen, da sie für den Stahlveredlungsprozeß wertlos sind. **(A. Heinzelmann, Chem.-Ztg. 39, 285.)**

119. Mangan- und Siliciummanganeisen und -stahl.

W. Rodenhauser. Ferromangan als Desoxydationsmittel in festem und flüssigem Zustande und das Ferromanganschmelzen. Leipzig 1915.

Die beiden technisch wichtigsten Legierungen des Mangans mit Eisen (Spiegeleisen bis Ferromangan) enthalten mehr als 25% Mn. Die Legierungen sind wegen ihres Gehaltes an Mangankohlenstoff- und -stickstoffverbindungen unbeständig, zerfallen an feuchter Luft und müssen trocken aufbewahrt werden.

Der Manganstahl, der gewöhnlich 10—14% Mangan, 1—1,5% Kohlenstoff, 0,2—0,5% Silicium und Spuren von Schwefel und Phosphor enthält, ist sehr hart, unmagnetisch, schmilzt niedrig (bei etwa 1360°), zeigt geringe Wärme- und Elektrizitätsleitungsfähigkeit und dient wegen seiner Härte vorwiegend zur Herstellung von Steinbrechern, Mühlen, Zentrifugalpumpen, Schienen und Wagenachsen. Hergestellt wird er am einfachsten aus 80proz. Ferromangan und Weichstahl mit 0,10—0,25% Kohlenstoff am besten in einer kleinen Bessemeranlage, weniger gut wegen der Verluste, auf elektrischem Wege oder im Kupolofen. Die Wärmebehandlung des Stahles besteht darin, daß man ihn auf 1000—1100° erhitzt und rasch in kaltem Wasser abkühlt. **(J. H. Hall,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 14.)**

Zur Gewinnung von Manganstahl setzt man einer Schmelze von Manganstahlschnitzeln genügende Mengen von Manganerz zu und bringt dann das letzte Stahlbad auf den gewünschten Mangangehalt. **(A. P. 1 356 551.)** Vgl.:

Verfahren zur Erzeugung widerstandsfähiger, von Schieferungen und Plattenbildung freier Manganstahlschmiedestücke. **(D. R. P. 286 847.)**

Eine Eisenlegierung mit 13—20% Mangan läßt sich wie gewöhnlicher Werkzeugstahl bearbeiten, während ein Gehalt von 20—35% Mangan zu einem harten, wolframstahlartigen Produkt führt. In diesen hohen Mengenverhältnissen wirkt das Mangan jedoch versteifend auf das Material ein und zuweilen treten sogar beträchtliche Entmischungen auf. **(J. O. Arnold** und **F. K. Knowles, Metallurgie 1906, 343.)**

Um hochprozentigen Manganstahl leicht bearbeitbar zu machen, glüht man die zu bearbeitenden Stücke unter Luftabschluß zwischen 950 und 1350° und läßt sie abermals unter Luftabschluß in demselben Gefäß oder unter heißer Asche langsam abkühlen. Das Gefüge des Stahles hat sich nun so verändert, daß er sich wie gewöhnlicher Kohlenstoffstahl mit Werkzeugen für Maschinenteile oder auf Werkzeugmaschinen bearbeiten läßt, worauf man das fertig bearbeitete Stück auf Hellgelbglut erhitzt und plötzlich in Wasser oder Öl abkühlt, wodurch der Stahl wieder die ihm eigene Festigkeit und Zähigkeit erlangt. **(D. R. P. 258 098.)**

Bis zu etwa 1% erhöht Mangan die Zug- und Biegefestigkeit des grauen Gußeisens. Bei höherem Mangangehalt nehmen Festigkeit, Durchbiegung und spezifische Schlagarbeit in um so höherem Maße ab, je niedriger der Gesamtkohlenstoffgehalt ist. Mit steigendem Mangangehalt nimmt die Härte zu, bleibt aber bei geringen Manganmengen infolge gesteigerter Graphitabscheidung konstant. Diese wird durch Manganmengen bis zu 0,3% bei einer vorhandenen

Siliciummenge von 1,5% befördert, während weitere Steigerung des Mangans bis zu 2,5% ohne Einwirkung auf die Graphitbildung bleibt. **(F. Wüst und H. Meißner, Ferrum 11, 97.)**

Ferromangane dienen zur Entschwefelung, Desoxydation und Rückkohlung des Stahlbades.

Die Erzeugung von Ferromangan aus niedrigprozentigen manganhaltigen Hochofenschlacken durch Verschmelzen in nicht oxydierender Atmosphäre bei Gegenwart von Kalk ist in **D. R. P. 307 393** beschrieben.

In **Metallurgie 1909, 393** berichtet **E. A. Wraight** über seine Versuche zur Herstellung völlig kohlenstoffreien Ferromangans, die allerdings, mit Ausnahme der teueren Aluminium-Reduktionsmethode, ergebnislos verliefen.

Über ein Verfahren zum Umschmelzen von Ferromangan im elektrischen Herdofen s. **D. R. P. 285 956.**

Zur Herstellung eines zähen, unmagnetisierbaren Stahles mit geringerer magnetischer Permeabilität als Nickel und Kobalt, der sich besonders als Schiffsbaumaterial oder zur Konstruktion elektrischer Meßinstrumente eignet, legiert man den Stahl aus weichem kohlenstoffarmem Flußeisen und 80—85proz. Ferromangan mit 9,8—10,3% Mangan, 0,9—1% Kohlenstoff, 0,2 bis 1,4% Titan, 0,4—0,7% Silicium, höchstens 0,03% Schwefel und 0,015% Phosphor. **(D. R. P. 231 499.)**

Zur Herstellung von gegen die Abnützung durch Rollen und Bremsen besonders widerstandsfähigen Eisenbahnrädern aus Manganstahl verwendet man eine Legierung aus Stahl mit etwa 1% Kohlenstoff und 17 oder mehr Prozenten Mangan, die man zwecks Vergütung nach dem Erhitzen auf etwa 1000—1100° schneller als in der Luft, aber langsamer als beim Abschrecken abkühlt. **(D. R. P. 297 509.)**

Ein Glockenmetall von Silberklang erhält man durch Legieren von 80 Tl. Stahl, 20 Tl. Eisendrehspänen und 4 Tl. Mangan mit 4 Tl. Borax als Flußmittel, so daß das Metall im Ofen mit dem Brennmaterial in direkte Berührung kommt. **(Dingl. Journ. 173, 285.)**

Die Herstellung kohlenstoffhaltiger Legierungen des Eisens mit Mangan und Nickel ist in **D. R. P. 93 943** beschrieben.

Zur Herstellung von Ferromanganlegierungen mit Siliciumgehalt erhitzt man Oxyde von Eisen, Mangan, Zink und Silicium zusammen mit Kalkstein und Kohle, reduzierend auf 1300 bis 1550°. Das verflüchtigte Zink wird wiedergewonnen und ebenso schlägt sich etwa verflüchtigtes Mangan im kälteren Teil der Charge nieder und gelangt so in die Schmelzzone zurück. **(A. P. 1 190 679.)**

Das Ferrosilicomangan (Silicospiegel), eine zuerst im Jahre 1875 von **Pourcel** hergestellte Legierung, enthält 60—65% Eisen, 10—12% Silicium, 20—25% Mangan und 2—3% Kohlenstoff, während der Elektrosilicospiegel mit 22% Silicium und 38% Mangan, der besonders in den Stahlwerken viel verwendet wird, sich durch geringen Gehalt an Kohlenstoff und hohe Reinheit auszeichnet. Über die Herstellung dieser komplexen Ferrolegierungen siehe **J. Escard, Ind. chim. 6, 303.**

Vgl. auch die Herstellung von Siliciumferromangan oder Silicospiegel im Hochofen nach **D. R. P. 330 196.**

Über nickelstahlartige Legierungen aus Eisen, 0,32—0,48% Kohlenstoff, 1—2,5% Mangan, 0,5—1,5% Silicium und 0,75—1% Chrom und ihre Wärmebehandlung siehe **D. R. P. 299 192.** Nach einer Abänderung des Verfahrens wird der Kohlenstoffgehalt um 0,1% niedriger gehalten als im Hauptpatent; er soll, falls die Stahllegierung für Einsatzstahlzwecke dienen soll, 0,08—0,15% betragen. **(D. R. P. 316 149.)**

Als elektrischer Widerstand eignet sich Gußeisen mit mehr als 1,2% Mangangehalt. **(D. R. P. 339 829.)**

120. Silicium-Eisenlegierungen, Ferrosilicium. Herstellung, Eigenschaften, Verwendung.

Kolben, Einfluß von Silicium auf Eisen. 1909.

Ergebnisse der Untersuchungen von Ferrosilicium bringt **M. v. Schwarz** in **Ferrum 11, 80.**

Ferrosilicium wurde erstmalig 1872 von **Valton** durch Reduktion von Eisenoxyd und Quarz mittels Kohle im Tiegel dargestellt, sehr hochprozentige Sorten (bis 98%) 1899 von der Wilson Aluminium Co. — 10—14proz. Eisen-Siliciumlegierungen werden im Hochofen, höherprozentige im elektrischen Ofen durch Reduktion von Eisenerz und Kieselsäure mittels Kohle oder durch Reduktion der Kieselsäure allein unter Beigabe von Eisen dargestellt. **Schwarz** bringt in der genannten Abhandlung auch Angaben über:

Elektrische Leitfähigkeit:

Prozent Si . .	2,0	7,5	15,0	20,0	21,9	24,8	27,2	29,3	40,2
Mittelwert . .	0,41	0,95	1,02	1,48	2,73	3,15	5,34	8,17	14,8

und Härte des Ferrosiliciums:

Prozent Si	0,01	2,0	7,5	15,0	16,0
Härte	14	31	50	35	35

Nach **H. Moissan** verbinden sich Eisen und Siliciumpulver beim Erhitzen im Wasserstoffstrom ohne Schmelzung zu einer weißen, spröden Legierung, die nach Behandlung mit verdünnter Salpetersäure kleine, in Flußsäure oder Königswasser lösliche Krystalle von SiFe hinterläßt. In ähnlicher Weise erhält man die Legierungen des Siliciums mit Chrom, Nickel und Kobalt, nicht aber mit Silber. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 77.)**

Als Lösungsmittel für das sehr widerstandsfähige, hochprozentige Ferrosilicium dient Kupferammoniumfluorid, das das Ferrosilicium unter Gasentwicklung und Ausscheidung von Kupfer vermutlich auch unter Entwicklung von Kieselfluorwasserstoff glatt zersetzt. 80proz. Ferromangan wird durch das Doppelsalz kaum angegriffen. **(J. Haas, Chem.-Ztg. 1908, 8.)**

Über die giftigen Eigenschaften des Ferrosiliciums, besonders der Produkte, die 50% Silicium enthalten und beim Lagern an der Luft unter Entwicklung von Phosphor- und bis zu 13% Arsenwasserstoff zu Pulvern zerfallen, siehe **N. S. Kurnakoff** und **G. G. Urasoff,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 458.**

Entgegen den bisher geltenden Ansichten sind die Gefahren des Transportes von 30—70% Silicium enthaltenden Ferrosiliciumsorten nicht so groß, daß man besondere Vorkehrungen treffen müßte, da die beobachteten Unglücksfälle mit dem Gehalt an Silicium nicht zusammenhängen, sondern auf die Gegenwart von Phosphor, Arsen und besonders Calcium zurückzuführen sind, also auf Verunreinigungen, die sich vermeiden lassen. **(C. E. Pellew,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 391.)**

Ferrosilicium wird verwendet beim Stahlgießen zur Reinigung des Stahlbades von S und O, zur Verminderung der Blasenbildung und zur Erhöhung der Temperatur; wegen der Widerstandsfähigkeit gegen Säure (außer Flußsäure) zur Erzeugung von Abdampfgefäßen an Stelle von Platin. Diese hochprozentigen, allerdings spröden und zerbrechlichen Ferrosiliciumsorten nennt **Jouve** Metillüre. Vgl. ferner **A. Lißner, Österr. Chem.-Ztg. 1910, 14.**

Über die Bedeutung des Siliciums in dem zur Herstellung von Kolbenringen verarbeiteten Eisen siehe die Angaben in **Stahl u. Eisen 35, 1034.**

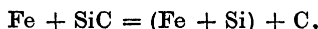
Die als Schleifmittel gut verwendbaren billigen Eisensilicide, die sich auch an Stelle des Aluminiums zum Thermitverfahren, ferner zum Statuettenguß und als Elektrodenmaterial eignen, erhält man durch Verschmelzen eines Gemenges von Eisenerz und Koks mit überschüssiger Kieselsäure im elektrischen Ofen, wobei die Beschickung gut gepulvert und gemischt sein muß, da in der vorhandenen Temperatur das Kohlenoxyd nicht reduzierend wirkt, die Reduktion also von den festen Kohlenteilchen allein bewirkt werden muß. **(G. de Chalmot.)**

Eine Siliciumeisenlegierung von der Zusammensetzung Fe_3Si_2, die gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist, von Flußsäure oder schmelzenden Alkalien jedoch (nach geringem Salpeterzusatz) leicht gelöst wird, erhält man durch Erhitzen von Eisenfeilspänen mit überschüssiger Holzkohle und Sand im elektrischen Ofen. Die Legierung ist sehr hart, spröde, wenig magnetisch und leitet die Elektrizität gut. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 167.)**

Zur Gewinnung von siliciumfreiem Carbid neben Ferrosilicium setzt man der Carbidmischung Eisen oder Eisenoxyd in dem dem vorhandenen Silicium entsprechenden Verhältnis zu und schmilzt, wobei sich die Siliciumlegierung als gesonderte Schicht unter der Carbidschmelze ansammelt und von ihr durch Abstechen getrennt werden kann. **(D. R. P. 122 266.)**

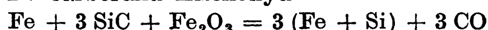
Zur Herstellung von Siliciumeisen verschmilzt man saure Schlacken des Martinofens, die etwa 50% SiO_2 und 34% FeO enthalten, im elektrischen Ofen mit Kohle. **(D. R. P. 139 306.)**

Die Bildung des Ferrosilicums aus Eisen und Carborundum vollzieht sich nach der Gleichung



$$Fe + SiC = (Fe + Si) + C,$$

wobei der freiwerdende Kohlenstoff zweckmäßig als Reduktionsmittel zur gleichzeitigen Erzeugung neuer Mengen Siliciums und Eisens in der Weise verwertet wird, daß man der Charge, bestehend aus 56 Tl. Eisen und 40 Tl. Carborund Eisenoxyd



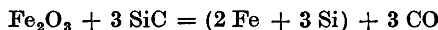
$$Fe + 3\,SiC + Fe_2O_3 = 3\,(Fe + Si) + 3\,CO$$

bzw. Siliciumdioxyd



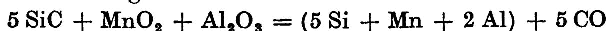
$$Fe + 2\,SiC + SiO_2 = (Fe + 3\,Si) + 2\,CO$$

zusetzt. Wünscht man mit dem Carborundum nur das Oxyd desjenigen Metalles zu benützen, dessen Silicid man erzeugen will, so läßt sich ein solches Gemenge aus dem Oxyd und dem Carborundum herstellen, wobei die Menge des freigemachten Kohlenstoffes eben hinreicht, um nach der Gleichung



$$Fe_2O_3 + 3\,SiC = (2\,Fe + 3\,Si) + 3\,CO$$

das Oxyd zu reduzieren. Man kann das Verfahren auch zur Gewinnung mehrfacher Siliciumlegierungen benützen und erhält z. B. aus 200 Tl. Carborundum, 87 Tl. Mangandioxyd und 102 Tl. Aluminiumoxyd nach der Gleichung



$$5\,SiC + MnO_2 + Al_2O_3 = (5\,Si + Mn + 2\,Al) + 5\,CO$$

eine Legierung, die 140 Tl. Silicium, 55 Tl. Mangan und 54 Tl. Aluminium enthält. **(A. P. 833427.)**

Zur Ersparnis der teuren Silicium- und Manganverbindungen bei der Herstellung von siliciertem Stahl führt man der Metallschmelze als Zuschläge bekannte Silicate und basische Verbindungen in Gegenwart von Kohlenstoff zu, wodurch zugleich eine wirksame Entschwefelung erzielt wird. **(D. R. P. 305 106.)**

Ein Verfahren zur Erzeugung von Ferrosilicium bzw. aluminiumhaltigem Ferrosilicium ist dadurch gekennzeichnet, daß Alaunschiefer oder Graphitschiefer mit oder ohne Kohlenzusatz ohne Gebläse bzw. mit überschüssiger Kohle (zur völligen Reduktion des im Schiefer enthaltenen Aluminiumoxydes) im elektrischen Ofen geschmolzen werden. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß unter diesen Bedingungen Quarz zuerst zu Silicium und dann erst bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur das Aluminiumoxyd zu Aluminium reduziert wird, so daß vorhandenes Eisen (z. B. als Schwefelkies) sich zunächst mit dem Silicium vereinigt und dann mit dem Aluminium. **(D. R. P. 303 480.)**

Ferrosilicomanganaluminium, ein Silicospiegel, der etwa 5—10% Aluminium enthält, dient zur Fabrikation von sehr weichem Stahl.

Eine Legierung für elektrische Widerstände, die sich in Platten und Stäbe walzen sowie auch zu Draht ziehen läßt, wird nach A. P. 953 412 hergestellt aus 91,6% Eisen, 2% Tellur, 6% Silicium und 0,4% Mangan.

Zur Herstellung von reibenden Maschinenflächen, z. B. Lagern, verwendet man einen Grauguß, der etwa 2% Silicium (oder andere Zusätze) und etwa 3% Kohlenstoff enthält, und erhitzt ihn bis zur völligen Zerstörung des gebundenen Kohlenstoffes während etwa 3 Stunden auf etwa 900°. Beim nun folgenden 24stündigen bzw. 3tägigen Abkühlen scheidet sich der gesamte Kohlenstoff in weichem Ferrit eingebettet als Graphit aus und bewirkt die Rauheit der Oberfläche. **(D. R. P. 312 333.)**

Für Bohrer hat ein Kohlenstoffstahl mit 0,77% Kohlenstoff, 0,11% Silicium, 0,01% S, 0,029% P und 0,029% Mn die günstigste Zusammensetzung, während die schlechtesten Ergebnisse mit einem Stahl erhalten wurden, der 0,65% C, 0,10% Silicium, 0,02% S, 0,026% P und 0,38% Mn enthielt. Auch was die Gewichtsverluste bei der Beanspruchung betrifft sind die kohlenstoffreichen und schwefel- und manganarmen Stähle vorzuziehen. Bei wiederholter Schärfung der Bohrer werden die Kohlenstoffstähle verbessert, vermutlich, weil das Hämmern die Korngröße beeinflußt. **(E. M. Weston,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 214.)**

121. Säurebeständige Siliciumeisenlegierungen.

Schon in **D. R. P. 12 464** ist darauf verwiesen, daß 6—12% Silicium enthaltendes Roheisen in Mineralsäuren unlöslich ist und sich daher zur Herstellung von Säureapparaten und -aufbewahrungsgefäßen eignet.

Die geringste Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zeigt die Eisenlegierung mit 1,2—3,3% Silicium, am säurebeständigsten sind Legierungen mit 16—18% Si, doch sind diese so hart und spröde, daß andere Elemente zugesetzt werden müssen, die, ohne die Säurebeständigkeit der Legierung herabzusetzen, doch ihre Bearbeitbarkeit ermöglichen. Ferrosilicium, das mehr als 20% Silicium enthält, ist gegen die stärksten Säuren, mit Ausnahme von Flußsäure, beständig. Das Legierungsmaterial ist unter dem Namen Metillüre bekannt **[120]**.

Unter dem Namen Feralun, Tantiron und Ironac (vgl. auch den Kruppschen „Platinstahl") sind Silicium-Eisen- bzw. Aluminiumlegierungen im Handel, die ihrer hohen Säurebeständigkeit wegen zur Herstellung von Schwefelsäureeindampfschalen, Säurebehälterausflußröhren und als Ersatz für Steinzeuggefäße Verwendung finden. Die Fe-Si-Legierungen sind allerdings wenig bruchfest und waren bis vor kurzem noch nicht in andere als geradflächige Formen zu bringen. **(C. Sutor, Stahl u. Eisen 1917, 309.)**

Nach **Norw. P. 31 890** wird die Härte der säurefesten siliciumhaltigen Legierungen verringert und ihre Bearbeitbarkeit erhöht, wenn man ihnen Bor zusetzt.

Besonders geeignet soll das unter dem Namen Acidur in den Handel kommende hochsäurebeständige Ferrosilicium sein, das in vielen Fällen Ton- und Porzellangefäße zu ersetzen vermag. **(E. Golz, Chem. Apparatur 1917, 145 u. 169.)**

Die 15% Silicium enthaltende Eisenlegierung zeigt im allgemeinen die Eigenschaften des Gußeisens und wird in drei Arten, nämlich bearbeitbar, nicht bearbeitbar und widerstandsfähig gegen Salzsäure geliefert. Diese drei Produkte unterscheiden sich in der Zusammensetzung nur unwesentlich voneinander, doch sind diese geringen Mengen von Nebenbestandteilen, und zwar 0,2—0,6% Kohlenstoff, 0,25—0,35% Mangan, 0,16—0,2% Phosphor und weniger als 0,05% Schwefel entscheidend für die Spezialeigenschaften der drei Sorten. Die beste Legierung rostet nur an der Oberfläche, ist gegen konzentrierte oder verdünnte Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure, bei Siedehitze oder in der Kälte, ebenso beständig wie gegen Kohlensäure, die sie im Vergleich zu Gußeisen kaum angreift. Auch Chlorate und Perchlorate und Chlor sind bei Temperaturen unter 105° ohne Wirkung, wogegen Schwefeldioxyd stark angreift, und Alkalien das Tantiron ebenso beeinflussen wie das Gußeisen. **(Zentralbl. 1919, II, 255 u. 498.)**

Bei Versuchen über die Wirkung konzentrierter Schwefelsäure (94,6—97,5% H_2SO_4) auf eiserne Transportgefäße wurde festgestellt, daß in dem Maße als die Einwirkungstemperatur steigt, dem anfangs überwiegenden Wasserstoff immer mehr schweflige Säure beigemischt ist, die schließlich als das alleinige Einwirkungsprodukt vorliegt, wenn bei einer bestimmten Eisensorte eine bestimmte Höchsttemperatur erreicht wurde. Am widerstandsfähigsten erwies sich ein Gußeisen mit 3,16% graphitischem Kohlenstoff und 3,27% Silicium, das selbst nach 4 Wochen mit 100° warmer H_2SO_4 keine Gasentwicklung ergab und völlig unangegriffen blieb.

Die Einwirkung der Säure wird übrigens durch Schütteln und Reiben sehr unterstützt, da hierdurch die schützende Haut von wasserfreiem Ferrosulfat entfernt wird. (**Ch. E. Fawsitt** und **Ch. R. Powell**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 478.**)

Die Sprödigkeit und Härte dieser Legierungen ist übrigens immer noch weit geringer als jene des Steinzeuges, so daß sie bei der gewöhnlichen Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter- und Schwefelsäure an Stelle der schlechtleitenden, aus Steinzeug oder Quarz gebauten Kondensationsanlagen verwendet werden können. Man kann in solchen Apparaten auch mit 22 proz. Luftstickstoff-Salpetersäure arbeiten und bedarf doch nur kleiner Kondensationsvorrichtungen, die überdies eine Forcierung des Destillationsvorganges um das Doppelte gestatten. Für die Schwefelsäurekonzentration können die Legierungen nicht angewendet werden, da nur Quarzgefäße gegen schwache Säuren absolut beständig sind. (**N. Swindin**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 209.**)

Die Schwierigkeiten der Darstellung und Verarbeitung dieser siliciumhaltigen Eisensorten sind darum so bedeutend, weil die Schmelze, die im elektrischen Ofen erfolgt, mit größter Aufmerksamkeit verfolgt werden muß, da das Silicium leicht verdampft. Überdies schrumpfen die Legierungen sehr stark, und neigen beim Erkalten zu Blasenbildungen und Undichtigkeiten, wenn das Eisen nicht außerordentlich geringe Prozentsätze an Graphit, Kohlenstoff und Phosphor enthält. Schließlich ist die Bearbeitbarkeit der spröden und harten Legierungen nicht einfach. Richtig dargestellt sind sie allerdings von größtem Wert für die Technik, da z. B. das Ironac 72 Stunden mit 65proz. Schwefelsäure oder mit 90proz. Salpetersäure bei 150° gekocht werden kann ohne angegriffen zu werden. Gegenüber Gußeisen zeigen die Legierungen bei nicht viel veränderter Dichte und Zugfestigkeit einen um 20% größeren elektrischen Widerstand, eine um dieselbe Menge verringerte Wärmeleitfähigkeit, nahezu denselben Schmelzpunkt und eine um etwa 20% größere Härte. (**Zentr. Bl. 1919, II, 498.**)

Bei der Herstellung von hochsäurebeständigen siliciumhaltigen Eisengußlegierungen verhindert man die Garschaum-Graphitbildung dadurch, daß man die siliciumhaltige Zusatzeisenlegierung nicht im Kupolofen, sondern in einem Ofen niederschmilzt, der jede Kohlenstoffanreicherung ausschließt. Man verschmilzt z. B. im elektrischen Ofen 40 kg einer Legierung von 54% Eisen, 45% Silicium und 0,7% Kohlenstoff mit der berechneten Menge eines kohlenstoffarmen Eisens, enthaltend 60 kg Schmiedeeisen mit 0,1% Silicium und 0,1% Kohlenstoff. (**D. R. P. 306 001** und **324 267.**)

Eine besonders für chemische Zwecke geeignete Metallegierung erhält man nach **F. P. 439 004** durch Vereinigen der beiden Schmelzen von 1.) 94 kg 16proz. Siliciumeisen, 5 kg Hämatiteisen, 1 kg Eisenmangan und 2.) von 47 kg 25proz., 3 kg 45proz., 2 kg 85proz. Siliciumeisen, 1 kg kohlenstofffreiem Eisenmangan, 1 kg Eisenschrot und 1 kg Glas (als Decke) unter Zusatz von 1 kg geschmolzenem Chlorzink.

Zur Erzeugung von säurebeständigen, an der Luft nicht anlaufenden und relativ leicht gießbaren Eisenlegierungen legiert man Ferrosilicium mit Ferro- oder Silicowolfram oder Ferro- oder Silicovanadin. (**D. R. P. 331 864.**)

Über Legierungen, die gegen Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure außerordentlich beständig sein sollen und aus Silicium und Eisen unter ev. Zusatz von Calcium erzeugt werden, siehe **A. Jouve**, Ref. in **Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1909, 24.**

Nach **A. P. 1 369 298** erhält man Ferrosilicoaluminium durch Reduktion eines Gemisches der Verbindungen des Aluminiums, Siliciums und Eisens im elektrischen Ofen.

122. Bor-, Titan-, Tantal-, Zirkon-Eisenlegierungen.

Über die direkte Herstellung von 1proz. Ferrobor durch Reduktion von Eisenerz (Hämatit) und Colemanit oder von 1130 Tl. Stahl, 130 Tl. Colemanit und 20 Tl. Kieselsäure (wobei im letzteren Falle der Colemanit nur einen Teil seines Borgehaltes an den Stahl abgibt) siehe **K. Iwai** und **J. C. Ballagh**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2390.**

Zur Herstellung von kohlenstofffreiem Ferrobor vermischt man pulverisierten, bei 450° reduzierten Colemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\,H_2O$) mit der zur Reduktion des Bors nötigen Menge pulverisierten Ferrosiliciums, das billiger ist als reines Silicium, formt aus dem Pulvergemenge mit Wasserglas kleine Kugeln und erhitzt diese im elektrischen Ofen auf 2000°. Das während der Reduktion freiwerdende Silicium oxydiert sich zum Dioxyd und bildet mit dem Calcium des Colemanits Calciumsilicatschlacke, die sich aus dem Metallbad völlig abscheidet. (**A. P. 982 135.**)

Bor erhöht die Stahlhärte, wenn es dem Stahl in der Menge von bis zu 2 und von 2,4—4,32% zugesetzt wird, von 2—2,4% tritt Verminderung der Härte ein. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickel wird die Härte noch stärker erhöht, ebenso aber auch die Kaltbrüchigkeit der Eisenborlegierung. Mit steigendem Nickelgehalt steigt auch die Schmiedbarkeit der Bornickelstähle, so daß diese Legierungen praktische Anwendung finden können. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 238.**)

Schmiedbares Eisen und Gußeisen nehmen bei Gegenwart auch nur geringer Mengen, z. B. 0,4% Bor, eine derartige Härte an, daß die Gußstücke sich nicht mehr bearbeiten lassen, dabei wird das Material so spröde, daß es sich im Mörser zerkleinern läßt. Das Bor hellt überdies die dunkelgraue Farbe des normalen Gußeisens schon bei einem Zusatz von 0,85% bis nahe an Weiß auf, es unterbindet die Graphitausscheidung und begünstigt die Carbidbildung.

Mit wachsendem Borgehalt wird Gußeisen immer widerstandsfähiger gegen verdünnte Säuren, doch ist es gegen stärkere, z. B. 50—70proz. Schwefelsäure kaum widerstandsfähiger als das borfreie Material. Im ganzen ergaben die Versuche, die im metallurgischen Laboratorium der Bitterfelder elektrochemischen Werke ausgeführt wurden, daß der Borzusatz zu Eisen seine Qualität nicht verbessert und daher technisch nicht in Frage kommt. **(Stahl u. Eisen 34, 1530.)**

Heizwiderstände von hoher Haltbarkeit, die sich an der Luft kaum oxydieren, bestehen nach **D. R. P. 329 424** aus Legierungen von kohlenstofffreiem Eisen oder Nickel oder beiden zugleich mit Bor.

Über Titaneisen, seine Herstellung, Eigenschaften und die Wirkung des Ferrotitans als Zusatz siehe die Arbeit von **E. Bahlsen, Stahl u. Eisen 22, 326. — J. Lamort, Ferrum 11, 225.**

Über den günstigen Einfluß des Titans auf Eisen und die Entfernung der von Kalkstein und Flußspat unberührt gebliebenen Verunreinigungen aus dem Eisen durch Zusatz von nur 0,01% Titan, ferner über seine Fähigkeit dem Eisen ein feinkörnigeres, gußblasenfreies Gefüge zu verleihen, siehe **Ch. V. Slocum,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1213.**

Die Wirkung des Titans oder des Titancarbides als Desoxydationsmittel bei der Stahlverarbeitung und die Herstellung von Stahlschienen, die pro Tonne einen Zusatz von 13 Pfund Titan erhalten, beschreibt **G. F. Comstock** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 14.**

Nach **J. A. J. Fitzgerald** verbessert Titan, als Ferrotitan dem Schienenstahl zugesetzt, die Qualität des Stahles erheblich, wobei die Menge von 0,10% des Zusatzes den günstigsten Einfluß bewirkte. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 284.)**

Zur Herstellung von Titaneisenlegierungen, die wenig Kohlenstoff enthalten, führt man geschmolzenem Eisen, das sich in einem geschmolzenen Metallbade befindet, dessen Metalloxyd eine Bildungswärme besitzt, die bei einer gewissen Temperatur größer ist als jene der Titansäure, letztere zu, worauf man den Schmelztiegelinhalt genügend hoch erhitzt, so daß das reduzierende Metall und der Sauerstoff der Titansäure zusammentreten und die Legierung entsteht. Als Metallbäder dienen geschmolzenes Aluminium oder Zink. **(D. R. P. 118 921.)**

Bei der Erzeugung von Ferrotitan im elektrischen oder Hochofen mittels Kohle als Reduktionsmittel erhält man eine kohlenstoffreiche, bei Anwesenheit von Kieselsäure jedoch eine kohlenarme aber siliciumreiche Legierung, aus der sich das Silicium durch Reduktion mit Eisenoxyd abscheiden läßt. Man verschmilzt im elektrischen Ofen Titanoxyd, Kieselsäure, Kohle und Eisen oder Eisenerz und kann aus der Legierung von 50% Titan, 40% Silicium, 3% Kohlenstoff und 7% Eisen nach Zusatz von Eisenoxyd ein siliciumfreies Ferrotitan mit 30% Titan und 2% Kohlenstoff erzeugen. **(A. P. 941 553.)**

Vgl. auch das Verfahren zur Erhöhung der Legierfähigkeit des Titans bei seiner Verwendung in Form von Ferro-Titanlegierungen zum Reinigen von Stahl- und Gußeisenbädern, bei dem das Titan in Form einer Eisentitan-Aluminiumlegierung benutzt wird, in der das Aluminium mindestens 10% vom Titangehalt einer 30—35proz. Eisentitanlegierung ausmacht. **(D. R. P. 235 461.)**

Über Herstellung von carbidfreiem Ferrosiliciumtitan durch Reduktion des Titanerzes mit hochprozentigem Ferrosilicium siehe **Norw. P. 31 827.**

Zur Herstellung von Zirkoneisenlegierungen reduziert man die Mischung der Oxyde der beiden Metalle unter Zusatz einer geringen Menge von Titandioxyd, das mitreduziert wird, und der Legierung, die 40—90% Zirkon enthalten kann und für elektrische Glühlampenfäden **[396 ff.]** Anwendung finden soll, besonders wertvolle Eigenschaften verleiht. Man arbeitet mit Aluminium oder Kohle als Reduktionsmittel in einem elektrisch oder durch eine Sauerstoff-Acetylenflamme erhitzten Tiegel. **(A. P. 1 151 160.)**

Zur Herstellung von Ferrozirkon verschmilzt man Zirkonsilicat mit so viel Eisen, daß Kieselsäure und Sauerstoff abgeschieden werden. **(A. P. 1 401 265—267.)**

Bei Herstellung der Eisen- oder Stahl-Tantallegierung nach **D. R. P. Anm. S. 38 429, Kl. 40 b** setzt man das Tantal in Form einer Nickeltantallegierung zu und erhält so leichter eine Kombination, z. B. von 80 Tl. Eisen oder Stahl und je 10 Tl. Tantal und Nickel, bei deren Herstellung das Tantal leichter dosierbar ist und weniger stark oxydiert, als wenn man es unmittelbar zusetzt. Die Legierung eignet sich wegen ihrer großen Härte, Federkraft und Zähigkeit für Werkzeuge und Geräte verschiedener Art. **(D. R. P. 282 575.)**

123. Kupfer-Eisenlegierungen mit Zusätzen; Eisen-Zinn- (Blei-) legierungen.

Über Legierungen von Kupfer mit elektrolytischem Eisen siehe **C. F. Burgeß** und **J. Aston,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1002.**

Den Einfluß von Kupfer in Legierung mit Eisen erörtert **H. Wedding** in **Stahl u. Eisen 1906, 1444.**

Über den Einfluß des Kupfers auf Eisen und Stahl und die günstigen Resultate, die man besonders bei andauerndem Glühen kupferhaltigen Stahles erhält, berichtet auch **W. Lipin** in **Stahl u. Eisen 20, 536** u. **583.** Stahl mit 2% Kupfer läßt sich derart härten, daß er überhaupt keine Dehnung mehr zeigt, und Stahl mit 1% Kupfer und 0,5% Kohlenstoff ist für Werkzeuge sehr gut geeignet. Mit mehr als 2—3% Cu wird das Material jedoch hart und brüchig.

Siehe dagegen die Ausführungen von **A. Ruhfuß**, denen zufolge die günstigen Ergebnisse **Lipins** nur auf Grund des von letzterem gewählten günstigen Rohmaterials gewonnen wurden. Normales Eisen darf zur Vermeidung der Rotbrüchigkeit nicht mehr als 0,4%, Stahl nicht mehr als 0,5% Kupfer enthalten. Für Schmiedemetall müssen diese Zahlen sogar noch um $^1/_{10}$% niedriger also bei 0,3 bzw. 0,4 liegen. **(Stahl u. Eisen 20, 691.)** Nach anderen Angaben lassen sich jedoch Eisenkupferlegierungen mit einem Cu-Gehalt bis zu 2% bei niederer Temperatur gut schmieden, Legierungen mit 2—7% sind bei niederer Temperatur nicht und auch bei Weißglut schlecht schmiedbar. **Darling** stellte sie in der Weise her, daß er das eine Metall schmolz und das andere in Form des Oxydes gemischt mit Calciumcarbid zusetzte. **(A. P. 755 461.)**

Zur innigen legierungsartigen Verbindung von Eisen mit Kupfer oder anderen Metallen, die eine geringere Affinität zum Sauerstoff besitzen, überzieht man das Eisen mit der Paste oder Suspension einer Verbindung des Überzugmetalles, also z. B. Kupferoxyd, walzt den Überzug zur Erzielung einer gleichmäßigen Schicht ein und erhitzt nun in einer neutralen Atmosphäre auf die Schmelztemperatur des Kupfers. Dabei bildet sich aus dem Sauerstoff des Kupferoxydes und Eisen Eisenoxyd und das freiwerdende Kupfer verschweißt sich und verschmilzt, da die Reaktion eine exothermische ist, mit dem Eisen zu einem vollständig zusammenhängenden mit ihm legierten Überzug. **(D. R. P. 288 518.)**

Zur Herstellung einer Legierung von Kupfer und Eisen, die sich durch Feinkörnigkeit und hohe Druck- und Zugfestigkeit auszeichnet, verschmilzt man nach **D. R. P. 192 735** 40—60 Tl. Kupfer mit 60—40 Tl. Eisen unter Zusatz von 8—20 Tl. Aluminium als Flußmittel. Siehe auch die sonderbare Vorschrift des **D. R. P. 80 778.**

Auch unter Aluminiumzusatz erhält man homogene Kupfer-Eisenlegierungen nur, wenn man das Kupfer dem Eisen vor seiner Umwandlung in Stahl bis zu einem Höchstgehalt von 2% zusetzt; diese Menge soll weiter auf höchstens 0,6% herabgesetzt werden, wenn der Stahl 0,5 und mehr Prozente Kohlenstoff enthält. Aus einem Stahl mit 0,7% Kohlenstoff und 0,25% Kupfer erhält man mit oder ohne Manganzusatz sehr guten Draht. **(F. H. Wigham, Metallurgie 1906, 328.)**

Eine solche Legierung, die sich nicht nur durch Billigkeit, sondern auch durch silberweiße Farbe, schönen Glanz, Weichheit, Hämmerbarkeit, Dehnbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen pflanzliche Säuren und Oxydation auszeichnet, besteht aus 12 Vol.-Tl. Eisen, 6 Tl. Kupfer, 4 Tl. Nickel und 1 Tl. Aluminium. Durch einen Zusatz von 1—2% Zinn wird die Legierung härter, ebenso durch eine Verringerung des Nickel- und Eisengehaltes. Das Aluminium kann durch Magnesium, Mangan, Phosphor, Natrium, Kalium und andere Desoxydationsmittel ganz und teilweise ersetzt werden. **(D. R. P. 247 735.)**

Nach E. P. 7863/11 besteht eine für die verschiedensten Zwecke verwendbare Legierung aus einer Schmelze von 30 Tl. Eisen, 30 Tl. Kupfer, 20 Tl. Nickel, ev. 2 Tl. Zinn, der man vor dem Guß ein Reduktionsmittel wie Aluminium, Magnesium, Phosphor oder Natrium zusetzt.

Eine billige, für Lagerschalen besonders geeignete Legierung besteht aus 2 kg Gußeisen, 0,188 kg Kupfer, 0,031 kg Zinn und 0,031 kg Antimon. Die über 2 kg Gesamtgewicht vorhandenen 0,250 kg Überschuß sind für Materialienverlust angenommen. Bei sehr großen Lagern muß der Metallmischung noch mehr Zinn hinzugesetzt werden, um ihre Härte zu vergrößern. **(Dingl. Journ. 158, 441.)**

Zur Gewinnung dichter Metallegierungen verschmilzt man nach **D. R. P. 17 161** Eisen mit höchstens 12—15% Zinn und Kupfer, 10% Blei und 2% Phosphor (vgl. **D. R. P. 18 124**: Vorrichtung zur Phosphoreinführung in die Schmelze) unter Zusatz von etwas Silicium. Als Lagermetalle sollten Legierungen aus 80 Tl. Eisen (mit 0,4 Tl. Si, 0,2 Tl. C und 0,3 Tl. P) und 8 Tl. Kupfer, 8 Tl. Zinn und 4 Tl. Blei dienen.

Stirlings Härtungsmetall besteht aus Gußeisen, das mit 20% Zinn unter Bedeckung mit Holzkohlenpulver zusammengeschmolzen wird. 5 Tl. Härtungsmetall geben mit 4 Tl. Gußeisen eine Legierung von großer Härte und Elastizität, brauchbar zu Glocken usw.

Zur Herstellung eines Lagermetalles eignen sich ferner Legierungen von 83% Eisenschwamm und 10,5% 7,5proz. Phosphorzinn mit 6,5% Blei oder eine Schmelze von 94,5% Flußeisen, 3,5% Zinn und 2% Blei. Das Phosphorzinn soll das Blei in dem geschmolzenen Eisen suspendiert erhalten, so daß es in der Masse gleichmäßig verteilt bleibt. **(D. R. P. 14 650.)**

124. Calcium-, Magnesium-, Zink-, Aluminium-, Quecksilber-, Phosphor-Eisenlegierungen.

Über Herstellung einer 6% Calcium enthaltenden Eisenlegierung durch Entzündung eines Gemenges von Calciumspänen mit Eisenoxyd in einem gasdichten Stahlzylinder und die Unverwendbarkeit dieser Legierung für technische Zwecke siehe **A. Hirsch** und **J. Ashton**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1995.**

Zur Herstellung von Silicid-, Borid-, Aluminid- und ähnlichen Verbindungen, z. B. von Calciumferrid (CaFe) erhitzt man gleiche Teile Calciumchlorid und Eisenpulver auf hohe Weißglut; man erhält Ferrochlorid, das abdampft und sich in der Vorlage verdichtet, und rückbleibendes Calciumferrid, das vom Boden des Schmelzofens abgestochen wird. **(D. R. P. 157 615.)**

Über die Bedingungen zur Darstellung von Eisenmagnesiumlegierungen mit 3% Magnesium, Beschreibung der Bäder und Versuchsanordnung ebenso von Eisen-Nickellegierungen aus

Lösungen der beiden Sulfate bei gewöhnlicher Temperatur und bei 75° siehe **R. Kreman** und **R. Maas** bzw. **J. Lorber, Wien. Monatsh. 35, 603** u. **731** bzw. **34, 1757.**

Struktur und Eigenschaften von unter Druck zusammengeschmolzenen Zink-Eisenlegierungen beschreiben **U. Raidt** und **G. Tammann** in **Zeitschr. f. anorg. Chem. 83, 257.**

Eisenaluminiumlegierungen enthalten 10—20% Aluminium und werden dargestellt im elektrischen Ofen durch Reduktion von Tonerde und Eisen auf aluminothermischem Wege oder indem Aluminium in Eisen aufgelöst wird. Eisenaluminium dient als Ersatz für Al zur Reinigung des Stahlbades.

Beim Verschmelzen von Bauxit in Gegenwart von Calciumoxyd im elektrischen Ofen entsteht bei Gegenwart von Kohlenstoff zunächst Calciumcarbid, das die Hauptbestandteile des Bauxits zu Ferroaluminium reduziert. **(D. R. P. 308 542.)**

Über Herstellung und Eigenschaften des Aluminiumstahles siehe **R. A. Hadfield** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 117.**

Stahlaluminium mit 10% Aluminiumgehalt schmilzt wesentlich niedriger als der Stahl, so daß das Metall zum Gießen nicht überhitzt zu werden braucht, überdies wird die Schmelze dünnflüssig und liefert völlig dichte porenfreie Güsse, die von bedeutender Festigkeit sind. Es genügen zur Erzielung dieser Vorteile Zusatzmengen von 0,03—0,07% Aluminium, das am besten dem fertigen Metall vor dem Ablassen in die Pfanne zugefügt oder in Form einer Stahlaluminiumlegierung beim Tiegelguß möglichst tief in die Schmelze eingeführt wird. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 150.)**

„Mitismetall" wird nach Nordenfeld, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn.** 1888, **279** u. **312 hergestellt aus geschmolzenem Eisen und** 0,05—0,10% Aluminium (zugesetzt als Ferroaluminium). **Letzteres hat den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxydul zu reduzieren, um die Kaltbrüchigkeit des Stahlgusses zu verhindern.**

Zur Herstellung von **Legierungen, die auch bei Rotglut** große Härte **zeigen, verschmilzt man nach D. R. P. 182 794** Aluminium **mit den Metallen der** Eisengruppe (Eisen, Mangan, **Nickel, Kobalt) derart, daß auf je 1 Atom** Aluminium 2 Atome **eines der anderen Metalle kommen.**

Zur Herstellung von Eisenamalgam verreibt man nach **Böttger, Dingl. Journ. 144, 346,** 1 Tl. Eisenpulver, 2 Tl. Quecksilberchlorid, 2 Tl. Wasser und einige Tropfen metallisches Quecksilber innig bis zur Vereinigung der Masse.

H. Reinsch empfiehlt in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1868, 40** die Amalgamierung des Eisens, um es gegen Rost zu schützen. Während Quecksilber auf reinem Eisen nicht haftet, kann man dieses sehr gut mit einer dünnen Quecksilberhaut überziehen, wenn man es in gereinigtem Zustande durch Eintauchen in eine mit Salzsäure vermischte wässerige Kupfervitriollösung verkupfert, dann mit rauhem Papier abreibt und in eine sehr verdünnte, mit einem Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von Quecksilberchlorid eintaucht. Diese Quecksilberschicht soll außerordentlich fest haften und auch durch starke Reibung mit rauhen Körpern nicht entfernbar sein.

Eisenphosphorlegierungen (Ferrophosphor) enthalten bis zu 25 % Phosphor. **Turner** verwendete sie, um Gußeisen dünnflüssig zu machen beim Kunstguß und Guß dünnwandiger Gefäße, Ferrophosphor wird auch benutzt zur Anreicherung der Schlacke beim Thomasverfahren. **(Metallurgie 1917, 128.)**

Die statischen Festigkeitseigenschaften des grauen Gußeisens werden durch Phosphorzusatz bis zu 0,3% verbessert und erst über 0,6% Phosphor treten bei den statischen ebenso wie bei den dynamischen Festigkeitsproben ungünstige Erscheinungen auf. Die Verschlechterung dieser Eigenschaften nimmt bei höherem Phosphorgehalt nicht wesentlich zu und auch die Art der Beimengungen, die im Eisen enthalten sind, ist ohne besonderen Einfluß, immerhin wird auch phosphorreiches Gußeisen durch einen Mangangehalt von 1% und mehr bei sonst richtiger Zusammensetzung günstig beeinflußt. **(F. Wüst** und **R. Stotz, Ferrum 12, 89** u. **105.)**

Phosphorstahl wird nach D. R. P. 146 205 mittels einer Legierung von 68% Mangan, 25% Phosphor, 5% Kohlenstoff und 2% Eisen hergestellt, die man der geschmolzenen Masse zufügt. Die Legierung ist dem Manganeisen sehr ähnlich, jedoch leichter schmelzbar, spröder und verleiht dem geschmolzenen Stahl Leichtflüssigkeit.

Ein Verfahren zur Darstellung von Ferrophosphor durch Reduktion eines Gemenges von Kalkphosphat, Eisen und Kieselsäure mit Pyrit statt Kohle als Reduktionsmittel ist in **D. R. P. 156 087** beschrieben.

Das nach **D. R. P. 262 727** als Nebenprodukt gewonnene Eisenphosphid kann nicht nur bei verschiedenen Hüttenprozessen als Zuschlag ebenso wie Ferromangan und Ferrosilicium dienen, sondern man kann es auch an Stelle von Roheisen bei der Erzeugung von Flußeisen und Stahl als Einsatz verwerten. Wenn man es oxydischen Erzen in äquivalenter Menge zusetzt, erhält man ferner neben phosphorarmem Eisen eine phosphorreiche Schlacke, die zweckmäßig vor der gänzlichen Entphosphorung vom Eisen getrennt wird. Schließlich bildet das Phosphoreisen einen vorzüglichen Brennstoff, bei dessen geeigneter Benutzung man mit ihm einen Teil der Kohle als Gegenwert erhält, der bei der Bildung des Phosphoreisens durch Reduktion angewendet wurde.

Eisenoberflächenbehandlung, Färbungen und Schichten.

125. Eisenrost. Literatur und Allgemeines. Theorie der Rostbildung.

Liebreich, E., Rost und Rostschutz. Braunschweig 1915. — Andés, E. L., Der Eisenrost. Wien und Leipzig 1898.

Über die Zerstörung des Eisens durch Wasser und wässerige Salzlösungen siehe **E. Heyn** und **O. Bauer,** Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1908, 267.**

Das Rosten und die Rostschutzmittel erörtert **R. Kremann in Metall 1916, 85, 99, 117** u. **130.**

Über Rost und Rostschutzmittel siehe auch **Wasser, 10, 698.**

Über den Mechanismus der Korrosion des Eisens siehe die ausführlichen Angaben über eine Arbeit von **J. N. Friend, J. L. Bentley** und **W. West** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1531.**

Die Oxydationsbeschleunigung und -verzögerung des Eisens bespricht ferner **P. Rohland in Elektrochem. Zeitschr. 23, 51.**

Auch die alte Arbeit von **A. Wagner (D. Ind.-Ztg. 1875, Nr. 24)** über das Rosten des Eisens enthält zahlreiche, heute noch wertvolle Angaben.

Nach **G. W. Thompson** entstehen aus 100 Tl. Eisen durch völlige Verrostung dem Volumen nach 436 Tl. Rost.

Eisen rostet an feuchter Luft, im Wasser, unter dem Einflusse auch der schwächsten Säuren und daher auch bei Berührung mit Industriegasen die schweflige Säure, Chlorverbindungen und Stickoxyde enthalten. Letztere, besonders in Form von Salzen, wie Ammoniumnitrat, sind der schlimmste Zerstörer des Eisens, das daher in der Nähe von Düngergruben in der Erde eingebettet oder an der Luft liegend rasch zersetzt wird.

Das Rosten ist ein fortschreitender, durch Temperaturerhöhung begünstigter Vorgang, der in reinem luftfreien Wasser oder an absolut trockener Luft nicht stattfindet. Eisen rostet unter dem Einflusse freier Wasserstoffionen. Dieser Oxydationsprozeß wird von allen Säuren, auch von der schwach dissoziierten Kohlensäure, aber auch von Salzen (Calciumcarbonat) beschleunigt, die infolge von Hydrolyse Wasserstoffionen enthalten, also von Salmiak, Glaubersalz, anderen Chloriden oder Sulfaten (Gips), ferner von Wasser oder Wasserdampf oder Schwefelwasserstoffwasser. Andererseits verzögern Hydroxyde und Salze, die infolge Hydrolyse alkalisch reagieren (Kalkmilch), den Oxydationsprozeß und dauernde starke Alkalität des umgebenden Mediums übt daher ebenso wie die Anwesenheit von Chromaten, Dichromaten und Chromichlorid die beste Schutzwirkung für das Eisen aus. Zement ist darum ein gutes Rostschutzmittel, weil er mit Wasser Calciumhydroxyd abspaltet; die so entstehende Konzentration von Wasserstoffionen verhindert dann die Reaktion der Sauerstoff- mit den Eisenionen.

Das Rosten des Eisens als Folge galvanischer Prozesse (siehe unten) findet z. B. dann statt, wenn Eisen im Seewasser, also einem salzhaltigen Elektrolyten, mit einem elektronegativeren Metall verbunden ist, wobei die Zerstörung des Eisens außerordentlich rasch erfolgen kann. Dagegen bleibt es unangegriffen, wenn es im Seewasser mit einem Anstrich versehen ist, der das elektropositivere Zink als Hauptbestandteil enthält. Dieser Schutz ist natürlich begrenzt und hört auf, wenn das Zink aufgezehrt ist.

Meerwasser wirkt unterhalb 13° stärker korrodierend als Süßwasser, oberhalb 13° aber weniger. Der Vorgang des Rostens wird aber außerdem durch die im Eisen vorhandenen Beimengungen günstig beeinflußt, so daß bei der Herstellung von Rostschutzmitteln und Anstrichfarben auch auf den Gehalt des Eisens an Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Mangan Rücksicht zu nehmen ist. **(P. Rohland, Farbenztg. 19, 1123.)**

Die Rostverhütungsmittel müssen, wie aus dem Gesagten hervorgeht, aus Stoffen bestehen, die eine vollkommene Abschließung von Wasser, Kohlensäure und womöglich auch vom Luftzutritt bewirken.

Nach **M. Bettler** ist die Ansicht z. B. von **H. Friedmann** und **O. Kröhnke,** als würden die im Handel befindlichen rostschützenden Anstreichmittel ihren Zweck nur unvollkommen erfüllen, nicht mehr zutreffend, da es heute gut wirksame Präparate gibt, die den gewünschten Abschluß auch gegen siedendes Wasser aufrecht erhalten und gegen Rauch- und Industriegase beständig sind. **(Kunststoffe 5, 232.)**

Solange man Eisengegenstände nicht erhitzt, bilden die verschiedenen festhaftenden Anstriche, da sie den Zutritt des zur Rostung unumgänglich nötigen Wassers abhalten, guten Schutz, bei Erhitzungen wird jedoch die Zerstörung bei Gegenwart der freie Säuren bildenden Öle nur begünstigt werden. Den besten Schutz bildet die Inaktivierung des Eisens gegen chemische Einflüsse, die man dadurch bewirkt, daß man dem Eisen, im Vergleich zu seiner Umgebung, die Eigenschaften eines Edelmetalles verleiht, aber auch dieser Schutz ist zeitlich begrenzt. **(P. Agostini, Zentralbl. 1919, IV, 1047.)**

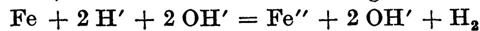
Die verschiedenen Erklärungsversuche der Rostbildung lassen sich wie folgt zusammenfassen: Nach der Säuretheorie entsteht zuerst Ferrocarbonat, das sich in den kondensierten, Kohlendioxyd enthaltenden Wassertröpfchen zu Ferrohydrocarbonat $FeH_2(CO_3)_2$ löst, das sich dann weiter entsprechend der Gleichung



$$4\,FeH_2(CO_3)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Fe(OH)_3 + 8\,CO_2$$

in Ferrihydroxyd und Kohlendioxyd zerlegt. Dieses, die Rostmasse bildende Ferrihydroxyd hebt sich von dem Metall ab, so daß die regenerierte Kohlensäure mit Wasser und Luft neuen Rost zu erzeugen vermag, der dann das Eisen völlig aufzehrt. Es können demnach reines Wasser, Sauerstoff und Eisen unbegrenzte Zeit miteinander in Berührung bleiben, ohne daß Rostung eintritt, doch genügt die Spur eines Katalysators, und zwar besonders der Kohlensäure der Luft, um Ferrocarbonat $FeCO_3$ oder lösliches Ferrohydrocarbonat $FeH_2(CO_3)_2$ zu bilden, die dann durch den Luftsauerstoff in Rost übergeführt werden, so daß wieder Kohlensäure frei wird, die neues Eisen anzugreifen vermag.

Nach der elektrolytischen Theorie ist dieser Katalysator gar nicht nötig, sondern es ist schon Wasser in reinster Form genügend ionisiert, daß es mit Eisen in Berührung, dessen positiv geladene Eisenionen aufnimmt, so daß nach der Gleichung



$$Fe + 2\,H' + 2\,OH' = Fe'' + 2\,OH' + H_2$$

Ferrohydroxyd entsteht, das mit Sauerstoff in die Ferriform übergeht, wobei Rostbildung auftritt.

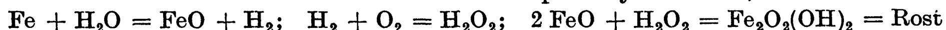
Nach den neuesten Untersuchungen von **W. D. Richardson** bestimmt der Sauerstoff (O_2) den Beginn der Korrosion und stellt den Depolarisator dar, während vorhandener Rost durch seine Wirkung als Kathode die Korrosion beschleunigt, wenn er jedoch fest haftet, eine Schutzwirkung ausübt. Auch in Salzlösungen mit in größeren Mengen vorhandenem O_2 ist er bestimmend auf den Verlauf der Zerstörung und ebenso erzeugt das Sauerstoffmolekül als Atmosphäre eine raschere Korrosion als Luft. Auch die Art des Eisens und der in ihm enthaltenen Legierungsstoffe ist von wesentlichem Einfluß. **(Zentralbl. 1920, IV, 390.)**

Nach **D. R. P. 328 582** hängt die Neigung des Eisens zur Rostbildung von seinem Wasserstoffgehalt ab. Um dieses Gas zu entfernen, erhitzt man den Gegenstand als Eisenanode während der Elektrolyse direkt durch Erhitzen des Bades oder mittels hoher Stromdichte, und zwar am besten in stark oxydierenden, z. B. Chromsäure- oder Salpetersäurebädern.

Nach der biologischen Erklärung der Rostbildung sollen Kleinlebewesen an der Korrosion mit teilnehmen, da in ausgekochtem Wasser die Rostung verhindert, bei Gegenwart von Nährlösungen jedoch verstärkt wird. Diese Theorie fällt jedoch mit der Säuretheorie zusammen, da bei der Aufnahme von Eisen durch die Lebewesen stets auch Säure mitwirken muß.

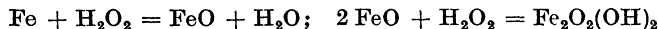
Über ein Vorkommen von Eisenbakterien in Leitungswasser und die Notwendigkeit der genauen Untersuchung des für Leitungszwecke in Aussicht genommenen Wassers auf das Vorhandensein solcher das Eisen zerstörender Lebewesen siehe **A. Beythien, Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 529.** Vgl. **Bd. III [597].**

Erwähnt sei schließlich noch die Wasserstoffsuperoxydtheorie, die in den Gleichungen



$$Fe + H_2O = FeO + H_2;\quad H_2 + O_2 = H_2O_2;\quad 2\,FeO + H_2O_2 = Fe_2O_2(OH)_2 = Rost$$

oder



$$Fe + H_2O_2 = FeO + H_2O;\quad 2\,FeO + H_2O_2 = Fe_2O_2(OH)_2$$

ihren Ausdruck finden kann.

Da nach **Bonnema, Chem.-Ztg. 27, 148,** bei Gegenwart von Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat aus Luft salpetrige Säure entsteht, vermutet **W. Vaubel** in dieser Tatsache eine besonders gewichtige neue Ursache des Rostens, da Ammoniumnitrat stärker als andere Nitrate zerstörend auf Eisen einwirkt. **(Chem.-Ztg. 27, 693.)**

Siehe auch **J. N. Friend** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2315** und seine Schilderung der Einwirkung von Dampf und Luft auf reines Eisen ebd. **S. 2317.**

126. Rostgeschwindigkeit und Eisensortenzusammensetzung.

Lit.: Kröhnke, O., Über das Verhalten von Guß- und Schmiedrohren in Wasser, Salzlösungen und Säuren. München u. Berlin 1911.

Ob die chemische Zusammensetzung der technischen Eisensorten Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit gegen das Rosten hat, ist nicht einwandfrei festgestellt. Ein deutlicher Unterschied zwischen Fluß- und Schweißeisen in dieser Beziehung ist nicht zu bemerken, wohl aber sind die Eisensorten am widerstandsfähigsten gegen Oxydation, die das dichteste Gefüge haben. Als sehr gut hat sich die Legierung von Eisen und Nickel erwiesen; von schmiedbarem Eisen rostet am schwersten der Tiegelstahl, von Gußeisen sind die Sorten die beständigsten, die die wenigsten Graphitblättchen einschließen. Je höher der Gehalt einer Eisensorte an fremden Bestandteilen (Kohlenstoff, Mangan, Schwefel usw.) ist, desto größer ist anfangs die Rostgeschwindigkeit, daher rostet Schmiedeeisen anfänglich langsamer als Gußeisen. Phosphorgehalt soll die Rostbildung herabsetzen. Das mit Wasserstoff überladene Elektrolyteisen ist leicht korrodierbar, wogegen ein dichter elektrolytisch abgeschiedener Niederschlag von chemisch reinem Eisen, der schwer oxydierbar und widerstandsfähiger gegenüber chemischen Einflüssen ist als ein Zinküberzug, besonders geeignet sein soll, als rostschützende Decke über Eisen zu dienen. Eine solche Schicht, die sich gegenüber dem Eisen und Stahl außerdem elektropositiver verhält, kann auch als Untergrund für einen Zinküberzug dienen. Stahl begünstigt die Zerstörung des gewöhnlichen Eisens durch Rost, und so kommt es, daß die Nieten häufig schneller rosten als die Bleche.

Nach einer Angabe von **O. Strecker** in **Chem.-Ztg. 44, 438** rosten übrigens Eisendrähte, die im Freien horizontal an Holzpfählen befestigt sind, nicht. Über nichtrostendes Eisen siehe ferner die Mitteilung von **H. Fischer** in **Chem.-Ztg. 44, 242** u. **348** und von **H. Böringer, ebd. 348.**

Speziell über das Rosten von Gußeisen und die Bandagierung gußeiserner Rohre mit chromatpräparierter Jute berichtet **K. Arndt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2074.**

Nach Untersuchungen von **K. Arndt** verhalten sich die von Gußeisen, Flußeisen und Mannesmannrohr verbrauchten Sauerstoffmengen etwa wie 1 : 2 : 4, und zwar rostete das Gußeisen etwa dreimal so rasch wie das Mannesmannrohr. Nach einem Monat tritt die Rostung des Gußeisenrohres um die Hälfte gegenüber jener des Mannesmannrohres zurück und das Flußeisenrohr nimmt täglich etwa 0,5 ccm Sauerstoff weniger auf als das Mannesmannrohr. Nach 122 Tagen zeigte sich das Gußeisenrohr in der Masse, die mit senfkorngroßen Roststellen bedeckt war, noch eisengrau, während die beiden anderen Rohre, namentlich das Mannesmannrohr, außen mit einer dicken, lockeren Rostkruste und innen mit größeren Rostflächen und einer Anzahl langer gebogener Rostlinien durchzogen war. **(Chem.-Ztg. 34, 1078;** vgl. auch ebd. **1910, 425** u. **1912, 682.)**

Das anfänglich schnellere Rosten gußeiserner Rohre gegenüber jenen aus Schmiedeeisen ist auf den größeren Gehalt des Gußeisens an fremden Stoffen zurückzuführen, die größere Potentialunterschiede hervorrufen. Dagegen bildet die Gußhaut im Gegensatz zur Walzhaut, die eine mechanisch aufgelagerte Schicht darstellt, einen natürlichen Bestandteil des Rohres, der weniger leicht verletzbar ist, so daß das örtliche An- und Durchrosten in diesem Falle verhindert wird. Immerhin erfordern gußeiserne Rohre wegen ihrer rauhen Oberfläche einen stärkeren Anstrich als schmiedeeiserne, doch hält die rauhe Oberfläche den Anstrich auch fester. **(Friedmann, Z. Ver. d. Ing. 1911, 538.)**

Auch **H. Wölbling** kommt bei Fortsetzung der Versuche bis zur Gesamtdauer von 400 Tagen zu dem Schluß, daß Mannesmannröhren nur deshalb schneller zu rosten scheinen als Gußröhren, weil es bei diesen rascher zu einer schützenden Rostschicht kommt, wobei jedoch nicht soviel Sauerstoff verbraucht wird als beim Rosten der Mannesmannröhre. Im übrigen ist die Rostschutzwirkung der natürlichen Oxydhaut bei der glatten Walzröhre größer als bei der rauhen Gußhaut. **(Ferrum 10, 161.)**

Über die verschiedene Art der Rostung von Guß- und Schmiederohren vgl. auch die analogen Angaben von **O. Kröhnke** in **Ges. Ing. 1910, 122.**

Über den Einfluß von Kohlenstoff und Mangan auf die Korrosion von Eisen und Stahl und ihre Erhöhung bei steigendem Kohlenstoffgehalt bis zu 1,63% in reinem Eisen, das weniger als 0,2% Mangan enthielt, siehe **R. Hadfield** und **J. M. Friend,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 42.**

Aus Versuchen, die **F. Burgeß** und **J. Aston** über den Einfluß verschiedener Elemente auf die Angreifbarkeit des Eisens ausführten, geht hervor, daß die meisten Legierungen widerstandsfähiger sind, als das elektrolytische Eisen selbst, daß ferner Nickellegierungen dem atmosphärischen Angriff sehr gut widerstehen, Kupferlegierungen überdies auch von Säure wenig angegriffen werden und ein Siliciumgehalt des Eisens seine Korrosion beschleunigt. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2465.)**

Bei Prüfung des Einflusses, den verschiedene Elemente auf den Rostprozeß des Eisens hervorrufen (geprüft wurden Elektrolyteisen, kohlenstoffreicher Stahl, Gußeisen, Handelsware, Eisen mit wechselnden Mengen Aluminium, Arsen, Kobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel, Selen, Silicium, Silber, Zinn und Wolfram) ergab sich, daß kleine Mengen Kupfer die Korrodierbarkeit des Eisens durch Rost stark herabzusetzen vermögen. **(J. Aston,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1913, I, 290.)**

Bei der Legierung von Martinstahl nach und vor der Rückphosphorung (0,019 bzw. 0,042% Phosphor) und saurem Bessemerstahl (mit 0,096% Phosphor) mit bis zu 0,34% Kupfer wurde an den aus diesem Material hergestellten Wellblechen, die in rauchiger Industriegegend, an der Seeküste und in einem Landbezirk der Luft ausgesetzt wurden, festgestellt, daß sich alle kupferhaltigen Bleche länger hielten als jene aus reinem Flußeisen. **(D. M. Buck, Stahl u. Eisen 33, 918.)**

Die kupfertragenden Ofenherd- und Bessemerstähle widerstehen der 35proz. Schwefelsäure 50—100mal so gut wie die nichtkupferfreien Stähle, wobei die Widerstandsfähigkeit gegen die Säure mit dem Kupfergehalt wächst. Bei einem Kupfergehalt von 0,15 und 0,30% widerstehen die Kupfer enthaltenden Stähle den Atmosphärilien ohne Unterschied $1^1/_2$—2 mal so gut wie Stähle ohne Kupfer. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 610.)**

Flußeisen mit einem Gehalt von 0,25—0,30% Kupfer, Nickel oder Kobalt sind bedeutend korrosionsbeständiger als das reine Eisen, wobei allerdings die Korrosionsmenge von dem Kohlenstoffgehalt des Eisens abhängig ist. Die Verbesserung beträgt in den genannten Mengenverhältnissen 50—75%. **(H. T. Kalmus** und **K. B. Blake, Zentralbl. 1920, 319.)**

Nach **Techn. Rundsch. 1911, 34** soll ein von der American Rolling Mill Company hergestelltes, fast reines Eisen, dessen Analyse einen Gehalt von 0,02% Kohlenstoff, 0,01% Mangan, je 0,02% Schwefel und Silicium, 0,03% Sauerstoff und Spuren von Phosphor ergibt, die Eigenschaft haben, nicht zu rosten und eine gegenüber anderen Eisensorten um 40—60% größere Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion besitzen.

Die Ansicht, daß die Zerstörung des Eisens von seiner Zusammensetzung abhängt, wird durch die Erfahrungstatsachen jedenfalls nicht genügend bekräftigt, um einem reineren, kostspieligeren Metall den Vorzug zu geben. **(G. W. Thompson,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2154.)**

127. Rostprozeß und Wasserzusammensetzung, Salzlösungen. Dampfkessel-, Behälter- und -rohrkonservierung.

Es bestehen nach Versuchen von **A. T. Stuart** bei der Korrosion des Eisens keine Unterschiede, wenigstens was die Gewichtsverluste des Metalles anbetrifft, ob man filtriertes oder unfiltriertes Wasser zur Anwendung gelangen läßt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 679.)**

J. W. Coob und **G. Dougill** konnten das Rosten von Eisen fast völlig verhüten, wenn sie kaltes, luftgesättigtes Wasser zur Entfernung des gelösten Sauerstoffes mit Natriumhydroxyd und Ferrosulfat vorbehandelten. Die Korrosion des Eisens scheint daher einzig und allein dem in Wasser gelösten Sauerstoff zuzuschreiben zu sein. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 6.)** Wasser, das durch Entlüftung (auf einen Gehalt von 7% Sauerstoff bezogen) auf die ursprünglich vorhandene Menge gebracht wird, bietet daher einen vorzüglichen Schutz gegen Korrosion von ungeschützten Eisen-, Stahl- oder Messingrohren, wie durch dreijährige Erprobung festgestellt wurde. **(Speller, Zentralbl. 1919, IV, 72.)**

Es sei hervorgehoben, daß Magnesiumsalze das Rosten des Eisens beschleunigen, ebenso wie das Magnesiumion überhaupt bei zahlreichen Prozessen der Sauerstoffaufnahme katalytisch wirkt. **(O. Hauser, Chem.-Ztg. 37, 58.)**

Aus Versuchen, die **E. Halla, J. f. Gasbel. 56, 908,** über das Rosten von Weißblech in Magnesiumchloridlösungen (gefüllte Gasmesser) anstellte, geht jedoch hervor, daß Chlormagnesiumlösungen nur bei hohen Sauerstoffpartialdrucken das Rosten beschleunigen, sonst aber es verzögern. Auch Cyankalium wirkt hemmend auf den Rostprozeß ein.

Destilliertes Wasser greift Eisen im Verhältnis 100 : 76,5 stärker an als gewöhnliches Leitungswasser, und stärker noch als eine Magnesiumchloridlösung, die im Liter weniger als 25 g des Salzes enthält. Bei Gegenwart von Calciumcarbonat wird dieser Angriff durch die Magnesiumchloridlösung etwas unter den des destillierten Wassers herabgedrückt, wenn auch nur ein $^1/_{160}$ Äquivalent Kalk vorhanden ist. Bei äquivalenten Mengen Magnesium- und Calciumverbindungen verringert sich die Angreifbarkeit ohne Rücksicht auf die Gegenwart von Kupfer um mehr als die Hälfte, während das Eisen in Berührung mit Kupfer von Magnesiumchloridlösung allein wesentlich stärkeren Angriff erleidet als bei Abwesenheit von Kupfer. **(A. E. Lange, Z. d. Ver. d. Rübenzuck.-Ind., Nov. 1909.)**

Nach **J. Sebelien, Chem.-Ztg. 1906, 56,** rostet blankpoliertes Eisen auch in lufthaltigem Wasser nicht, wenn keine freie Kohlensäure vorhanden ist. Man kann eiserne Stücke daher beliebig lang blank erhalten, wenn man sie in alkalische Flüssigkeiten taucht, die die Kohlensäure binden (Alkalihydroxyde, Natriumphosphat und Borax). Eine Lösung von Natriumphosphat, die man zu diesem Zwecke verwendet, muß jedoch salzfrei sein, da sich das Eisen sonst mit einer grünen Schicht von Eisenphosphat überzieht.

Um Eisenoberflächen von Dampfturbinen, Dampfkesseln usw., die bei höherer Temperatur lufthaltigem Wasserdampf ausgesetzt werden, vor Rost zu schützen, setzt man dem lufthaltigen Wasserdampf flüchtige Basen, besonders Ammoniak zu, dessen Anwesenheit das Rosten mit Sicherheit verhindert. **(D. R. P. 297 056.)**

Nach einem neueren Rostschutzverfahren preßt man eine derartige rostschützende Flüssigkeit im Vakuum unter Druck in die mit feuchter Luft und Wasser in Berührung kommenden Eisenteile ein. **(D. R. P. 314 997.)**

Nach Feststellungen von **E. Boßhard** und **K. Pfenninger** rufen geringe Zusätze von Soda zum Kesselwasser Rosterscheinungen hervor, während 1 proz. Sodalösungen ausgesprochen Rostschutz bewirken. Ähnlich verhält sich Natriumhydroxyd, von dem 0,1% jede Korrosion der Dampfkesselwände verhindert. Es scheint demnach als würde bei anhaltendem Kochen von Soda im Dampfkessel Ätznatron entstehen, was sich mit der Tatsache deckt, daß bei längerer Betriebsführung auch schon geringe Sodamengen, die an sich noch Rostbildung verursachen, doch Rostschutz bewirken. Das beste Schutzmittel ist demnach Soda in einer Mindestmenge von 1%; auch Natriumhydrosulfit übt wie andere reduzierende Salze eine günstige Wirkung aus, doch greifen Zusätze von etwa 1% selbst bei Gegenwart von Soda das Kesselblech stark an. **(Chem.-Ztg. 40, 5, 46, 63 u. 91;** vgl. **E. Vitz, Metall 1916, 15.)**

Die meist durch den abspringenden Kesselstein ebenfalls mitabgerissenen Rostschutzanstrichmittel sind zu verwerfen, dagegen empfiehlt sich die Anwendung von Portlandzement für vereinzelt auftretende, metallisch gereinigte Korrosionsstellen oder noch besser ihr Verzinnen oder Verkupfern durch Betupfen der mit Schwefelsäure geputzten Stelle mit Kupfervitriollösung. Bei längerer Außerbetriebsetzung des Kessels kann nach gründlicher Reinigung ein Innenanstrich mit rostschützender Farbe erfolgen, die jedoch keine giftigen oder feuergefährlichen Gase entwickeln darf. Zweckmäßig konserviert man solche länger ruhende Kessel auch in der Weise, daß man sie entweder normal füllt, zur Luftentfernung bei geöffnetem Ventil anheizt und nach Dampfbildung und Entfernung des Feuers wieder schließt oder dadurch, daß man im Innern des getrockneten Kessels gebrannten Kalk auflegt, der die Feuchtigkeit und die Kohlensäure absorbiert. **(G. Frantz, Z. f. Dampfkesselbetr. 36, 239 ff.)** Siehe auch Bd. III, Abschnitt Wasser und Abwasser.

Über Rostbildung an der Feuerseite der Dampfkessel und deren Begünstigung durch undichte Nietnähte, Wassermangel, Kesselsteinablagerung, Entleeren des Kessels unter Druck, nasses Mauerwerk und besonders Kalkmörtel, der am besten durch Lehmmörtel ersetzt oder durch

Einschaltung von Asbestzwischenlagen unschädlich gemacht wird, siehe **G. Frantz, Z. f. Dampfkesselbetr. 36, 239 ff.**

Ein Verfahren um eiserne Gefäße gegen die zerstörende Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure zu schützen, ist dadurch gekennzeichnet, daß man der Säure geringe Mengen Salpetersäure zusetzt. (D. R. P. 319 475.)

128. Eisen chemisch und elektrolytisch beizen. Beizlaugenaufarbeitung.

Vor jeder weiteren Oberflächenbehandlung des Eisens (Lackieren, Metallisieren, Emaillieren) muß es sorgfältig gereinigt werden. Man arbeitet mechanisch (Sand, Schmirgel), chemisch (Säuren, Salzlösungen, Alkalien) oder elektrolytisch und entfernt so Fett und Rost. Als galvanische Beizverfahren können auch die Methoden zur Korrosionsverhütung des Eisens aufgefaßt werden, bei denen das zu schützende mit einem unedleren Metall (z. B. Zink) in einem Elektrolyten (z. B. Gebrauchs- oder Seewasser) in Berührung gebracht wird, so daß das elektronegativ werdende, zu schützende Metall vor dem Angriff der Sauerstoffionen geschützt bleibt. Die bei der chemischen Beize auf dem Metall verbleibenden Säurereste müssen durch sorgfältige Behandlung mit Ätzkalk, Sägespänen usw. bis auf die letzte Spur entfernt werden, denn der Anstrich kann nur auf einem vollkommen sauberen, trockenen, rostfreien Eisengegenstand haften. Besondere Aufmerksamkeit ist der Reinigung von Nieten, Lötstellen, Fugen, Falzen usw. zu widmen. S. a. **[46.]**

Zur Ausführung der Pickleprozesse als Vorbereitungsarbeiten zum Galvanisieren, Plattieren und Emaillieren der Eisen- oder Stahlgegenstände verwendet man Schwefelsäure, Salzsäure und Flußsäure, letztere jedoch nur an Gußstücken, die sonst nicht entfernbaren Sand enthalten. Die am meisten verwendete Schwefelsäure soll 3—8 prozentig und muß sehr rein, speziell frei von Arsen sein. Es ist zweckmäßig, bei etwa 77° und so langsam zu arbeiten, daß keine Säure in die Abflüsse gelangt. Nach neueren Methoden **(F. F. Farnham)** gewinnt man aus den Picklelösungen die gelösten Eisensalze auf elektrolytischem Wege neben der Schwefelsäure zurück. Die Pickleverfahren dürften noch verbesserungsfähig sein, vielleicht in der Weise, daß man den das Eisen manchmal in der Dicke von mehr als 0,8 mm umhüllenden Hammerschlag (magnetisches Eisenoxyd, das gegen die Säuren sehr widerstandsfähig ist) auf elektrischem oder mechanischem Wege entfernt oder eine Reduktionsmethode zur Entfernung jenes Eisenoxydes ausfindig macht. **(O. Storey, Metallurg. Chem. Eng. 11, 45.)**

Sorel empfiehlt zum Blankbeizen von Eisen Lösungen von 96 Tl. verdünnter Schwefelsäure (10°) und 4 Tl. Zinnsalz, oder 96 Tl. verdünnter Schwefelsäure und 4 Tl. Kupfervitriol; 98 Tl. verdünnter Salzsäure (15°) und 2 Tl. Kupfervitriol (Grünspan, salzsaures Kupfer oder salpetersaures Kupferoxyd) usw. **(Dingl. Journ. 112, 181.)**

Zum Abbeizen (Weißbrennen) **des Eisens legt man die vom Glühspan schwarz gefärbten Gegenstände nach O. Boden, Polyt. Zentr.-Bl. 1875, 572, in eine mit etwas Phenol versetzte, im Verhältnis von 1 : 20 mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, spült mit Wasser ab, trocknet mit Sägespänen, taucht die Ware einen Moment in starke Salpetersäure, deren Wirkung durch Zusatz von etwas Kienruß und Salz verstärkt wird, spült schnell ab, trocknet mit Sägespänen und reibt die Gegenstände mit Fett ein.**

Über das Beizen von Schwarzblech mit Salzsäure und die Auffrischung der Beizen durch Zusatz von Schwefelsäure siehe Stahl und Eisen 1909, 137 u. 537.

In Techn. Rundsch. 1909, 455 wird empfohlen, der Drahtbeize, die aus verdünnter Schwefelsäure besteht, einen kleinen Zusatz von Salpetersäure zu geben, da die in dem schwarzen Schlamm sich abscheidenden Oxyde von Kupfer und Nickel in der verdünnten Schwefelsäure allein schwer löslich sind. Als Nachbeize wird eine Auflösung von Weinsäure oder Weinsteinpräparat empfohlen.

Ein Beiz- und Reinigungsbad, das nur den Rost und nicht das Eisen angreift, besteht nach **E. P. 163 868** aus einer wässerigen Schwefel- und Salpeter- oder Salzsäure enthaltenden Eisensulfatlösung.

Nach R. Kayser, D. Ind.-Ztg. 1875, 258, bedient man sich zum Abbeizen des Glühspanes einer 2—3 proz. Lösung von Kaliumbisulfat in Wasser. Sie soll, ohne das Metall anzugreifen, das Oxyduloxyd in kurzer Zeit weglösen.

Oder man beizt die eisernen Gegenstände zur Entfernung des Rostes mit einem Lösungsgemisch von Alkalibisulfat und Kochsalz und erhält so als Nebenprodukt Eisensulfat und Glaubersalz, die als solche getrennt oder nach dem Glühen auf Eisenoxyd und Glaubersalz verarbeitet werden können. **(D. R. P. 285 923.)**

Zum Beizen und Ziehen von Draht, insbesondere von eine hohe Bruchfestigkeit aufweisendem Stahldraht, zieht man ihn durch eine Bisulfatlösung, der man zur Abstumpfung der freien Schwefelsäure Ammoniumsalz zusetzt. Unter Mitwirkung des entstehenden Wasserstoffsuperoxydes als Schmiermittel erhält man so auf dem Draht eine aus schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd bestehende, sehr geschmeidige äußere Schicht. **(D. R. P. 305 089 u. 305 584.)**

Um das Rosten gebeizter Eisen- und Stahlgegenstände zu verhindern, setzt man der Beizflüssigkeit kleine Mengen Sulfitablauge, Rohanthracen, Säureharz oder Destillatonsrückstände organischer Verbindungen zu. **(D. R. P. 158 768.)**

Über das Beizen des Eisens und die Entfernung der Eisenoxyde mit Flußsäure vor der Vernicklung und Verzinkung der Gußstücke siehe die Ausführungen von **E. Deußen** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 813.**

Zur Vorbereitung der Oberfläche von grauem Gußeisen zur Herstellung galvanischer Überzüge und zum Polieren beizt man das Eisen mit 15 Tl. Flußsäure allein oder mit einem Gemenge von 3 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Flußsäure, das mit Wasser bis zu 10° Bé verdünnt wird. Man entfernt so besser, wenn auch nicht so billig wie mit dem Sandstrahlgebläse, die Gußhaut und erhält eine weiche und leicht polierbare Oberfläche. Schließlich wird das gebeizte Stück mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Lauge nachbehandelt. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 102, 366.)**

Der Vorteil bei der Verwendung der Fluorwasserstoffsäure zum Beizen von Metallguß besteht vor allem darin, daß die Säure den Sand und das Eisenoxyduloxyd direkt auflöst, ohne in die Poren des Metalles einzudringen, so daß diese Stücke nachträglich direkt metallisiert oder lackiert werden können, ohne daß Ausblühungen entstehen. Überdies hat die Flußsäure als Beizmittel von Eisenguß den Vorteil, daß sie das schwarze, sehr harte Eisenoxyduloxyd sowie auch gewöhnlichen Rost viel leichter löst als andere Säure, was besonders für Stücke in Betracht kommt, die nachträglich mit Schneidewerkzeugen bearbeitet werden sollen. Man wählt zum Beizen des Eisens eine 1-, höchstens 2proz. Flußsäurelösung, legt die Stücke 30 Minuten bis 2 Stunden ein und wäscht sie dann mit Kalkmilch weiter. Das aufgefrischte Bad ist wieder verwendbar. **(K. F. Stahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 226.)**

Das Verfahren der Reinigung von Eisen- und Stahlgegenständen mit 2proz. Flußsäure, die nur Sand und Rost und kein Metall löst, und nach 1—2stündiger Behandlung durch Waschen mit heißem Kalkmilch enthaltenden Wasser restlos entfernt werden kann, war in **D. R. P. 91 147** geschützt.

Zum Beizen und Reinigen von Eisen- und Stahlgegenständen unterwirft man sie in verdünnter Säure der Einwirkung eines elektrischen Stromes, dessen Richtung von Zeit zu Zeit gewechselt wird. **(D. R. P. 75 265.)**

Nach **A. P. 1 374 552** beizt man Eisenlegierungen auf elektrischem Wege im schwefelsauren Elektrolyten unter jeweiliger Umkehrung der Pole während des Prozesses.

Zum Abbeizen von Stahl werden die mit Hammerschlag überzogenen Gegenstände nach **Ch. J. Reed, Chem.-Ztg. 1907, 739,** als Kathode in 60° warme, verdünnte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,2) getaucht, als Anode dient Blei; nach etwa 2—3 Minuten löst sich der Hammerschlag ab, ohne daß das Eisen angegriffen wird. Nach dieser Methode wird das Oxyd, auch wenn es in Vertiefungen der Oberfläche des Eisens vorhanden ist, leicht und vollständig schon in einer Minute, bei dickeren Schichten in entsprechend längerer Zeit, entfernt und man erhält das Eisen silberweiß, während es bei dem gewöhnlichen Beizvorgang grau erscheint. Dieses billige Verfahren ist daher dem chemischen Beizprozeß in jeder Hinsicht überlegen. **(C. Hering,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 377.)**

Zur Erzeugung blanker Flächen an Eisen- und Stahlkörpern verwandelt man die oberflächliche Oxydulschicht nach D. R. P. 251 989 zunächst unter Durchleitung eines Stromes in einem Elektrolyten, der aus 3 Tl. Schwefel- oder Salzsäure und 2 Tl. Salpetersäure besteht, in Oxyd und reduziert die gebildete, pulverförmige Oxydschicht in einem Elektrolyten, der 3 Tl. Ätznatron und 1 Tl. Natriumsulfat enthält bei einer Stromstärke von 1½—2 Amp. pro 1 qcm und mit einer Spannung von 5—8 Volt zu Metall.

Zur elektrolytischen Reinigung von Eisengegenständen, die man als Kathode einhängt, verwendet man als Elektrolyten eine 50—70° warme Lösung von 10 Tl. Phosphorsäure und 90 Tl. Wasser oder eine 10proz. wässerige Natriumphosphatlösung, der man 10% konzentrierte Phosphorsäure zusetzt. **(D. R. P. 323 066.)**

Aus Versuchen, die **C. Hering** anstellte, geht hervor, daß die elektrolytische Beizung der Eisenbleche und dementsprechend auch die folgende Verzinnung vollständig unabhängig von evtl. auf den Oberflächen vorhandenem Fett, das jedenfalls durch den Beizwasserstoff entfernt wird, auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig erfolgt. **(Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 419.)**

Das Verfahren der Wiedergewinnung von Salzsäure aus Beizen, die im Liter etwa 39 g Eisenchlorür, 8 g HCl und 3 g Alkali- und Erdalkalichloride enthalten, z. B. beim Beizen des Eisens vor der Emaillierung, beruht auf der Tatsache, daß Eisenchlorid im Luft- und Dampfstrom in Salzsäure und Eisenoxyd zerfällt, so daß man durch Verdampfung der Beize Eisenoxyd als Nebenprodukt erhält. **(Th. Turner,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 179.)**

Zur Aufarbeitung von durch Beizen von Metallen mit Bisulfat entstandenen chloridhaltigen Beizlaugen scheidet man das Natriumsulfat durch Krystallisation aus und verdampft die verbleibende Mutterlauge zur Gewinnung von Salzsäure und Eisenoxyd oder versetzt sie zur direkten Herstellung von Turnbullsblau mit der äquivalenten Menge Cyankalium. **(D. R. P. 312 492.)**

Über Aufarbeitung der Eisenbeizlaugen unter Verwendung von Metall als Neutralisationsmittel in besonderem Apparat siehe **D. R. P. 232 985.**

Zur Verarbeitung von Beizerei-Säureablaugen läßt man diese auf bereits fertig calciniertes, in der Verdampfungspfanne befindliches Eisenoxyd fließen, so daß nicht nur das Wasser

verdampft, sondern auch das in der Lauge enthaltene Eisenchlorid durch die Eigenwärme des Eisenoxydes ebenfalls zu Eisenoxyd zersetzt wird. Durch Anheizen der Kesselwand führt man der Masse fortschreitend die verbrauchte Wärme zu. **(D. R. P. 324 259.)**

129. Rostentfernung (eiserne Waffen, Gebrauchsgegenstände).

Nach D. R. P. 52 162 werden 100 g Zinnchlorür in 1 l Wasser gelöst, ebenso 2,5 g Weinsäure in 1 l Wasser, worauf man den vereinigten Lösungen 20 ccm einer mit 2 l Wasser verdünnten Indigolösung zusetzt. Man trägt das Mittel mit einem Pinsel auf und poliert mit Silbersand. Für Maschinenteile nimmt man 10 g Zinnchlorür, 3 g Weinsäure, 2 g Quecksilberchlorid, 1 l Wasser und 50 ccm einer 100fach verdünnten Indigolösung. Größere, völlig verrostete Gegenstände werden zunächst mit Wasser ausgekocht, dann bis zum Erkalten in heißes Wasser eingelegt, worauf man sie 12 Stunden in 96proz. Sprit bringt, mit Wasser gut auswascht und in die Flüssigkeit obiger Zusammensetzung einlegt. Nach 24 Stunden spült man die Gegenstände ab, reibt sie mit einem Lappen trocken und trocknet sie in einem Luftbad bei 100°. Noch vorhandene Roststellen werden mit einem Holzstück gerieben und noch einmal in der angegebenen Weise behandelt. Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 440.**

Ein Rostentfernungsmittel wird nach D. R. P. 72 366 wie folgt hergestellt: Man vermahlt Steinpulver mit einer wässerigen Weinsäurelösung, dampft zur Trockne, pulvert, beutelt und vermischt dieses saure Steinpulver mit festem Chlorzink oder salpetersaurem Blei oder gebrannter schwefelsaurer Tonerde, setzt ein in Wasser schwer lösliches Klebmittel zu, gießt das Ganze in Formen und verwendet es nach dem Trocknen als Putzpulver.

In D. R. P. 93 949 ist die Zusammensetzung einer Rostvertilgungsflüssigkeit beschrieben, die sich durch ihre besondere Wirksamkeit auszeichnen soll. Man verflüssigt 5 g vorher in 200 ccm Wasser gequellten Tragant auf dem Wasserbade (I). Man löst ferner 3,5 g Weinsäure in 50 ccm Wasser, das 0,5 g reine Schwefelsäure enthält und versetzt diese Lösung mit pulverisierter Rosolsäure, bis sich nichts mehr löst (II). Man gießt II in I und rührt bis eine homogene Masse entstanden ist, setzt dem Ganzen eine Lösung von 10 g Ferrosulfat und 5 g Kalialaun in 100 g Wasser zu, schüttelt durch und filtriert es über Glaswolle. Mit dieser Lösung bestreicht man die verrosteten Stellen oder taucht kleinere Gegenstände längere Zeit in die Flüssigkeit ein, wäscht die durch Abwischen mit einem Lappen von Rost befreiten Gegenstände gut ab und trocknet sie in einer Mischung von 6 Tl. trockenem Sägemehl, 3 Tl. Kreide und 1 Tl. pulverisiertem, gebranntem Kalk. Die Politur des Eisens oder des Stahles wird von dem Entrostungsmittel nicht angegriffen.

Zur Rostentfernung bzw. Beseitigung von Oxydschichten eignet sich ganz besonders 2proz. kalte technische Flußsäure. Man hängt die durch vorheriges Eintauchen in heiße Natronlauge entfetteten Gegenstände aus Eisen (oder auch aus Kupfer) an Kupferdrähten 1—2 Stunden in die Flüssigkeit und spült die Gegenstände sofort nach dem Herausnehmen mit heißem Wasser und dann in Sodalösung oder Kalkmilch ab. Auch aus kieselsäurehaltigem Material, z. B. Fußbodenbelagplatten oder aus Weißleinen lassen sich die Eisenrostflecke mit Flußsäure spielend leicht entfernen. Hervorhebenswert ist, daß eine 2—5proz. Lösung der Säure die menschliche Haut in keiner Weise schädigt, auch wenn man die Hand mit der Säure kräftig wäscht. **(D. R. P. 91 147.)** Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 813.**

Zur Entfernung von Rost an Eisenteilen behandelt man die rostigen Stücke mit verdünnten Säuren und gleichzeitig oder darauffolgend mit einer wässerigen Öl- oder Fettemulsion, so daß zugleich die Nachrostung vermieden wird. **(D. R. P. 310 261.)**

Nach Techn. Rundsch. 1907, 84 kann man Rost von alten Waffen auch dadurch entfernen, daß man die Klingen entweder mit einer recht starken, jedoch nicht übersättigten Chlorzinklösung überstreicht oder die Gegenstände bei stärkerer Rostbildung 12—24 Stunden in diese Lösung eintaucht.

Nach **W. Rath** befreit man Eisen- oder Stahldraht dadurch von Rost, daß man ihn in eine Lösung von Chlorcalcium taucht, ihn dann zur Rotglut erhitzt und nach der Abkühlung in Wasser abwäscht. **(D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 18.)**

Zur Rostentfernung von Eisengegenständen vor dem Abbeizen und späteren Metallisieren bringt man die Gegenstände in eine starke heiße Ätzalkalilösung und vermag nach dieser Vorbehandlung den Beizprozeß mit 2 Tl. Wasser und 1 Tl. Salzsäure in 4 Minuten zu beenden, während er ohne vorherige Behandlung 65 Minuten Zeit beansprucht. **(A. C. Stillson,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 521.)**

Zur Entfernung der Rostflecke von Waffen, z. B. japanischen Schwertstichblättern, legt man die Gegenstände nach Techn. Rundsch. 1912, 129 in eine konzentrierte Lösung von Natriumpentasulfid oder bestreicht die Gegenstände mit dieser Lösung und bürstet sie nachträglich ab. Die nach diesem oder nach dem Zinkchloridverfahren vom Rost befreiten Gegenstände erscheinen nach der Behandlung allerdings verfärbt, und man brüniert sie zur Wiederherstellung der ursprünglichen Farbe zweckmäßig in angewärmtem Zustande durch Bestreichen mit einem innigen Gemenge von 4 Tl. Antimonchlorid und 1 Tl. Olivenöl. Man läßt die Masse 3—4 Tage an der Luft eintrocknen, bis die gewünschte braune Farbe erzielt ist, reibt sie dann ab, wäscht mit Wasser und trocknet.

Zur Entfernung des Rostes elektrolysiert man den Eisen- oder Stahlgegenstand als Kathode bei 50—70° in einem Elektrolyten, den man aus 10 Tl. Phosphorsäure und 90 Tl. Wasser oder aus 10% Phosphorsäure und einer 10proz. Natriumphosphatlösung herstellt. **(A. P. 1 195 704.)**

Nach **J. Sebellen, Chem.-Ztg. 1906, 56** ist das **Kreftings**che Verfahren der Befreiung eiserner antiker Gegenstände vom Rost besonders anzuempfehlen. Man legt durch Anfeilen einige Stellen von Rost frei und umwickelt den Gegenstand mit bandförmigen Zinkstreifen, so daß diese die blanken Stellen berühren, worauf das Ganze in 5 proz. Natronlauge gestellt wird. Nach 24 Stunden ist die gesamte Rostschicht entfernt, man spült mit destilliertem Wasser, dann mit reinem Alkohol, trocknet und reibt mit einer Lösung von Paraffin in Petroleum ein.

Nach einer Abänderung dieses Verfahrens kann man die mit dünnen blanken Zinkblechstreifen umwickelten Waffen bis an das Heft in schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser eintauchen, wobei sich die Rostschicht nach wenigen Tagen ablöst, besonders wenn man von Zeit zu Zeit noch einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Schließlich werden die gewaschenen Gegenstände getrocknet und eingefettet oder mit einem farblosen Spirituslack überzogen. **(Techn. Rundsch. 1907, 84.)** Vgl. auch **Davis**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1907, 231.**

Zur Entfernung des Rostes von vernickelten Fahrradspeichen kann man je nach der Dicke der Rostschicht Petroleum oder warmes Seifenwasser oder auch Fett verwenden, das man nach einigen Tagen zugleich mit dem Rost mittels eines in Salmiakgeist getauchten Lappens entfernt. Auch eine alkoholische Schellacklösung (Holzpolitur), mit der man die Speichen bestreicht, soll sich zu dem Zweck gut eignen, während in hartnäckigen Fällen verdünnte Salzsäure angewendet wird, die man gleich nach dem Aufstreichen mit einem in Kalkbrei getauchten Lappen wieder entfernt. Die Schellackschicht wird nach einigen Tagen zugleich mit dem Rost mittels Brennspiritusses abgewaschen. **(Techn. Rundsch. 1907, 29.)**

Als Rostentfernungs- und Metallpoliermittel kann auch Vaselin verwendet werden, dem man natürliche Mineralien von hoher Schleifkraft in Pulverform beifügt. Man erhält so z. B. ein wenig scharfes Produkt durch Verschmelzen von 4 kg gelbem Ozokerit, 4 kg Paraffin, 0,75 kg fettsaurer Tonerde, 40 kg gelbem Vaselinöl, 3 kg Petroleum und 50 kg Kreide oder Polierrot. Ein sehr scharfes Rostentfernungsmittel wird aus den ersten 3 Bestandteilen mit 28 kg Vaselinöl, 12 kg Ölsäure und 50 kg Schmirgel erhalten. In der Mitte zwischen beiden liegen die Poliermittel, die mit Hilfe von Quarzmehl oder Bimsstein gewonnen werden. **(Seifens.-Ztg. 1911, 681 ff.)**

Eine Rostentfernungspaste wird nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 118** hergestellt durch inniges Verrühren eines geschmolzenen Gemenges von 20 Tl. Olein, 2 Tl. Talg und 2 Tl. Paraffin mit 30 Tl. Bimssteinpulver bis zum Erkalten.

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 236** eignet sich ein Gemenge von 15 Tl. Cyankalium, 15 Tl. Seife und 30 Tl. Schlemmkreide zur Entfernung des Rostes von eisernen Maschinenteilen.

R. Meyer (Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 61) bediente sich zur Befestigung und Entrostung der Eisenstäbe, die sich an einer getriebenen, mit Patina überzogenen Kupferstatue befanden, der Anthracenrückstände.

130. Beizen und Vorbereiten des Eisens, speziell zur Weißmetallisierung.

Um Eisen- oder Stahlblech vor der Verzinnung oder Verzinkung abzubeizen bestreicht man die Bleche nach **D. R. P. 267 567** mit starker Wasserglaslösung und erhitzt sie sodann in einem geschlossenen Raum auf 700—800°. Nach dem Abkühlen der Bleche werden sie zur Entfernung der Silicatkruste zunächst gehämmert und dann in einem Fluorwasserstoffbad oder mittels des Sandgebläses völlig gesäubert.

Um stählerne oder eiserne Gegenstände mit einem Weißmetallüberzug zu versehen unterwirft man sie in ungereinigtem Zustande der Einwirkung reduzierend und oxydauflösend wirkender Bor- oder Phosphorsäureschmelzen und bringt sie dann unmittelbar unter Vermeidung von Luftzutritt mit dem flüssigen Weißmetall oder dessen Verbindungen, z. B. Zinnchlorür bzw. Bleichlorid, denen man zweckmäßig Zinkchlorid und Salmiak zusetzt, in Berührung. Schmelze und Überzugsmetall sollen bei dem Vorgang lediglich etwas über ihre Schmelzpunkte erhitzt werden. **(D. R. P. 302 440.)**

Oder man taucht die Gegenstände langsam in die warme wässerige Lösung von 120 Tl. Natriumbisulfat und 60 Tl. Kochsalz. Unter Aufkochen findet eine heftige Reaktion statt, bei der die entstehende Salzsäure beizend und der entwickelte Wasserstoff reduzierend wirken. Die an der Luft getrockneten Eisenteile können dann ohne weiteres verzinkt werden. Dieses Verfahren ist auch zur Rostentfernung verwendbar, und man erhält dann als Nebenprodukte Eisensulfat und Glaubersalz, die man entweder durch fraktionierte Krystallisation trennt oder in der Weise auf Eisenoxyd verarbeitet, daß man den eingedampften, getrockneten Rückstand glüht und durch Auswaschen vom Glaubersalz befreit. **(D. R. P. 285 923.)**

Zur Vorbehandlung von Eisenblechen, die auf dem Schmelzwege z. B. mit einer Legierung von 25—38 kg Zink, 47—49 kg Blei und 15 kg Zinn mit geringem Nickelzusatz überzogen werden sollen, taucht man sie in eine wässerige Lösung von Salmiak oder Zinkchlorid, die 0,5% der Oxyde der Überzugsmetalle enthält, und ferner in eine zweite Lösung, die aus Wasser und Chlorverbindungen organischer oder metallischer Basen besteht, deren Salze bei der Temperatur des Metallbades schmelzbar sind, und bringt die Bleche dann ungetrocknet mit Naphthalinöl überzogen, das das letzte Salzbad bedeckte, in die Metallschmelze. **(D. R. P. 11 801.)**

Nach einem im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1913, 106** beschriebenen Verfahren von **Farnham** beizt man Eisen oder Stahl vor dem Verzinnen besser als mit Zinkchlorid mit geschmolzenem

Bleichlorid, das man evtl. mit 10—25% Chlorzinn versetzt. Dieses geschmolzene Bad beseitigt den Glühspan und die vorhandene Oxydschicht auf dem Eisen und hinterläßt eine reine Metallfläche, die sich beim folgenden Eintauchen in das geschmolzene Zinn gleichmäßig überzieht. Die Bestandteile des Beizbades können wiedergewonnen werden. Die Methode eignet sich auch zum Überziehen von Eisen oder Stahl mit Zink oder Blei.

Oder man taucht die gereinigten und gebeizten Eisenbleche nach D. R. P. 87 919, um sie zu verzinnen oder zu verbleien, in eine Lösung, die Zinnchlorid, Borsäure, etwas Salzsäure, Salmiak bis zur Sättigung und 3—5% Glycerin enthält. Dann wird in geschmolzenem Zinn verzinnt und aufgearbeitet wie gewöhnlich. Vgl. D. R. P. 87 950 und A. P. 871 241.

Zur Vorbereitung des Eisens für den galvanischen Metallisierungsprozeß wird der Gegenstand gründlich gereinigt, einige Augenblicke in verdünnte Salzsäure (1—2 Tl. Wasser auf 1 Tl. Salzsäure), hierauf in eine alkalische Lösung und dann in reines Wasser getaucht und als Kathode in ein Gefäß gebracht, das ein 40—50° warmes Gemisch von 10 Tl. Ferrocyankalium in 40 Tl. kaltem Wasser mit einer Lösung von 3 Tl. Ätzkali in 6 Tl. Wasser oder von $2^1/_2$ Tl. Ätznatron in 5 Tl. Wasser enthält. Als Anode dient eine der Fläche des Gegenstandes möglichst gleich dimensionierte Eisenplatte; die Stromstärke muß so bemessen sein, daß sich nur wenige Gasblasen entwickeln. Nach 2—4 Stunden hat der Gegenstand ein glänzend silberweißes Ansehen erhalten, man wäscht ihn rasch mit einer fast gesättigten kalten Lösung von Ferrocyankalium und bringt ihn dann in ein zweites Bad, wo er den Überzug von Gold, Silber, Platin oder Kupfer erhält. **(D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 3.)**

Zur Vorbehandlung von Eisen und Stahlartikeln, die nachträglich verzinnt werden sollen, bringt man sie zuerst in ein Säurebad, wäscht und hängt die Gegenstände als Kathode in einen Elektrolyten von Alkalihydroxyd oder -carbonat. (Chem.-Ztg. Rep. 1910, 136.)

Beim Dekapieren von Eisenblechwaren ist zu beachten, daß man besser statt Ätznatronlösung Ätzkalilösung verwendet, da diese den Vorzug hat, eine Anlaufbildung nach dem Entfetten in weit geringerem Maße zu veranlassen, als die Natronlösung. Man spült dann sorgfältig mit Wasser, um alles Alkali zu entfernen; es empfiehlt sich nachträglich die Waren in eine Weinsteinlösung einzulegen, die auf 1 l Wasser 1 g Weinstein enthält. In dieser Lösung kann die Ware liegen bleiben bis sie oxydiert werden soll. Vor dem Färben ist es zweckmäßig, den Gegenstand noch in Alkohol zu tauchen, um ein vollständiges Benetzen zu bewirken.

Um Eisenteile oder Guß zur Feuerverzinkung vorzubereiten, entfettet man die Stücke durch kochende starke Sodalauge, entfernt weiter den Rost durch Beizen, in warmer 10 proz. Schwefelsäure, neutralisiert durch Nachspülen in Kalkwasser und entfernt den gebildeten Schlamm durch Bürsten. Um nun besonders guthaftende Überzüge zu erreichen, verkupfert man die Eisenteile in einer 10 proz. Kupfervitriollösung mit 5 ccm Schwefelsäure im Liter Wasser oder man beizt sie nach Spülung mit reinem Wasser in reiner Salzsäure, spült ab, taucht sie während 5 Minuten in ein Chlorzinkgemisch mit Salzsäure und destilliertem Wasser und erhält so bei richtiger Temperatur in einem Zinkbad, das kein Blei, wohl aber 1% Antimon enthält, einen elastischen, festen glänzenden Überzug. **(Elektrochem. Zeitschr. 22, 27.)**

In D. R. P. 70 781 wird empfohlen, gußeiserne Gegenstände vor der Verzinnung, ohne sie vorher zu entkohlen, auf galvanischem Wege mit einem Eisen- und Nickel- oder Eisen- und Kobaltniederschlage zu versehen.

Die Verzinnung des Eisens (durch Kochen in einer Lösung, die Zinn und Weinstein enthält) auf einem dünnen, in einem Bade von 60 g Kochsalz, 30 g Quecksilberchlorid und 2 g schwefelsaurem Nickeloxydul hergestellten, dünnen Nickelüberzuge beschreiben Vivien und Léfèbre in Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 1625.

Nach **D. R. P. 325 668** überzieht man Eisen- oder Stahlblech, -draht oder -band, ehe man es in das schmelzflüssige Zink- oder Zinnbad taucht, elektrolytisch mit einer dünnen Schicht desselben Metalls.

Nach D. R. P. 58 975 werden die zu verzinnenden Eisenbleche vorher in eine nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzte Mischung von Harz, Paraffin und Palmöl getaucht, wodurch eine die Oxydation verhindernde, nicht abblätternde, schnell erstarrende Schicht erzeugt wird.

Um Gußeisen zum Verzinnen vorzubereiten zieht man es durch eine Lösung von Harz in Salzsäure und Glycerin mit oder ohne Salmiak bzw. setzt schon dem geschmolzenen Eisen 1,5% Zinn zu. **(D. R. P. 32 090** bzw. **33 629.)**

Ein Schutzmittel gegen Oxydation beim Verzinnen von Blechen wird nach D. R. P. 219 157 aus einer Fettsäure (Stearinsäure), einem Mineralöl als Verdünnungsmittel, dessen Entflammungspunkt bei 200 bzw. 385° liegt, je nachdem, ob man ein Zinn- oder Bleimetallbad verwendet, und schließlich aus einem Fett (Ricinusöl, Talg, Knochenöl usw.) hergestellt. Das Gemisch wird zunächst einige Zeit auf 232° erhitzt, abgekühlt und filtriert.

131. Korrosionsverhütung durch elektrolytische Prozesse.

Beim Vorgang des Rostens sind Lösung des Eisens, dessen Oxydation durch Sauerstoff und Ausfällen des gebildeten wasserhaltigen Eisenoxydes untrennbare Vorgänge. Allgemein gilt das Gesetz, daß Eisen in Berührung mit einem weniger edlen Metall dem Rostangriff in wässerigen, rosterzeugenden Lösungen weniger ausgesetzt ist, wobei sich das zweite Metall beschleunigt löst, während Eisen, mit einem edleren Metall zusammengebracht, schneller in Lösung geht.

Innerhalb der häufiger zur Anwendung gelangenden Glieder der Spannungsreihe **[64]**.

Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Au, Ag, C, Pt

gelten Zn, Pb und Sn dem Eisen gegenüber als unedlere, die rechtsstehenden Elemente als edlere Metalle, das Eisen wird demnach in Berührung z. B. mit Zink in einem Elektrolyten negativ elektrisch und empfängt Wasserstoffionen, die es vor Oxydation schützen.

Becquerel wies als erster darauf hin, daß Eisen, Guß- oder Schmiedeeisen mit Zinkblech verbunden, das nur den 120. Teil der Oberfläche darbietet als das Eisen, letzteres, wenn es ganz in Wasser eingetaucht bleibt, völlig gegen das Rosten schützt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 633.)**

Ein Vorläufer dieses Verfahrens ist in der Methode von **Jouvin** zu erblicken, der die Panzerplatten der Schiffe durch hinterlegte, mit jenen direkt verbundenen Zinkplatten gegen Rost schützen wollte; da aber die Belegung der Eisenplatten im Innern der Schiffe sehr schwierig war, wurde lediglich ein doppelter Anstrich von gepulvertem Zink aufgebracht, der seinen Zweck ebenfalls erfüllte. **(Dingl. Journ. 170, 108.)**

Dieser Tatsache folgend zeigen auch verschieden, z. B. durch Walzen, Schmieden oder Glühen behandelte Eisensorten untereinander das Verhalten edlerer und unedlerer Modifikationen, also elektrischer Spannungsunterschiede, die stets dahin wirken, daß das weniger edle Eisen stärker angegriffen wird und das edlere schützt. Von Einfluß ist auch der Zustand der Ruhe oder Bewegung des flüssigen Mediums insofern, als mit dessen steigender Bewegungsgeschwindigkeit der Rostangriff zunächst in erhöhtem Maße erfolgt, um nach Überschreiten eines gewissen Punktes wieder abzusinken. Auch hier zeigen verschiedene Eigenschaften verschiedenes Verhalten: Gußeisen wird schneller und stärker, Flußeisen dagegen ungleichmäßiger angegriffen, dabei wird die Rostschicht, je schneller das Wasser bewegt ist, immer dunkelfarbiger, da anscheinend das Eisenoxydhydrat durch jenes des Eisenoxyduloxydes ersetzt wird. Die schnellere Rostung bei höherer Temperatur des Wassers wird durch die Abnahme des Sauerstoffgehaltes von heißem Wasser zum Teil wieder ausgeglichen. **(E. Heyn, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1519.)** S. a. **[126.]**

Auf diesem Verhalten des Eisens beruhen die neuen Methoden der Metallkorrosionsverhütung durch Bildung einer galvanischen Kette mit dem zu schützenden Metall als Elektrode. Die Korrosion der Metalle kann auf elektrolytischem Wege verhindert werden entweder durch Verbinden des Metalles mit einem starken elektropositiven Metall, so daß eine primäre Zelle erzeugt wird, oder indem man das Metall, das geschützt werden soll, zur Kathode in einer elektrolytischen Zelle macht. Man vermag so die Korrosion metallischer Gefäße durch saure Flüssigkeiten mittels elektrischer Ströme zu verhindern. **(W. W. Haldane Gee,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 524.)**

Das elektrolytische Verfahren von **Cumberland** zur Verhütung von Metallkorrosionen, dessen Grundlage die dauernde Erhaltung einer Schutzspannung, erzeugt durch den Gleichstrom einer Niederspannungsmaschine (6—10 Volt), bildet, wobei Eisenelektroden in den mit Wasser gefüllten zu schützenden Behälter eintauchen und von ihm isoliert sind, beschreibt **Janzen** in **Z. Ver. d. Ing. 1917, 140.**

Die erforderliche Stromdichte hängt von der Säurekonzentration, der Menge des gelösten Sauerstoffs und der Schnelligkeit der Flüssigkeitsbewegung ab und kann aus dem Gewichtsverlust des ungeschützten Metalles errechnet werden. Es wird empfohlen, dem Ausbau dieser elektrolytischen Rostverhütungsmethoden um so größeres Augenmerk zuzuwenden, als trotz der bisher aufgewendeten Arbeitsmenge die übrigen Verfahren zur Verhütung der Rostbildung besonders ungeschützten Metalles (von gewissen Legierungen abgesehen) noch keinen vollen Erfolg gebracht haben. **(J. K. Clement** und **L. V. Walker,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1913, I, 291.)**

Dieses Cumberlandsche Verfahren, bei dem durch einen von außen eingeleiteten elektrischen Strom die Kesselwandungen und Rohre unter allen Umständen zur Kathode gemacht und als Anode Metallteile isoliert im Kesselwasser angebracht werden, die der Zerstörung anheimfallen, dient auch als Gegenmaßnahme gegen auftretende Thermoströme. **(H. Althoff, Allg. Brau- u. Hopfenztg. 1920, 329.)** Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1192.**

Das billig arbeitende Verfahren, das zugleich Kesselsteinbildung verhindert, ist bereits von mehreren Dampfschiffgesellschaften mit Erfolg eingeführt worden. Die Methode ist übrigens nicht neu wie aus folgender Vorschrift aus dem Jahre 1896 hervorgeht: Um Metallgefäße oder -röhren gegen die Einwirkung saurer und ätzender Flüssigkeiten zu schützen, schaltet man jene in einen Stromkreis ein, dessen anderer Pol aus einem in die Flüssigkeit eingehängten Leiter besteht, und regelt den Strom in genauer Weise so, daß die ätzende Wirkung der Flüssigkeit auf die Gefäßwandungen, z. B. eines eisernen Sulfitcellulosekochers auf Kosten des sich lösenden Leiters (eine eingehängte Bleistange) ausgeschaltet wird. **(D. R. P. 82 876.)**

Nach einem Referat der **Chem.-Ztg. 1921, 88** verringert Kupfer allein die Korrosion von reinem Eisen und mehr noch von Stahl. Bei dieser Wirkung wird das Kupfer durch jene vorhandenen Mangans oder Chroms wesentlich verstärkt.

Kupferhaltiges Eisen ist nach den Mitteilungen von **O. Bauer** aus dem **Materialprüfungsamt 1920, 85** besonders korrosionsbeständig gegen schwefelsäurehaltige Luft, die in Industriegebieten aus dem Schwefeldioxyd der Rauchgase gebildet wird. Auf die normale Rostbeständigkeit des Eisens hat der Zusatz von 0,1—0,4% Kupfer jedoch kaum einen Einfluß.

Über das Rosten von Eisen in Berührung mit anderen Metallen und Legierungen siehe die eingehende Arbeit von **O. Bauer** und **O. Vogel, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 36, 114.**

132. Eisenmetallisierung. Literatur und Allgemeines über Verzinkung, Verzinnung, Verbleiung.

Hartmann, Fr., Verzinnen, Vernickeln, Verzinken, Verstählen. Wien und Leipzig 1906.

Eine zusammenhängende Besprechung über metallische Überzüge für den Rostschutz von Eisen und Stahl von **H. S. Rawdon** und Mitarbeiter findet sich in **Chem. Met. Eng. 20, 458, 530** u. **591.**

Alte Verfahren zum Verkupfern, Verzinken und Verzinnen von Eisen, z. B. Eisendraht, sind im **Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 1072** u. **1866, 204** beschrieben. — Weitere Literatur bei den einzelnen Metallen.

Um Eisen durch dünne Metallschichten vor Rost zu schützen, verwendet man hauptsächlich Zinn, Zink, Kupfer, Nickel und Blei. Zink hat den Vorteil der Billigkeit, für Gußeisenüberzüge ist es allein anwendbar, denn hier haftet Zinn nicht oder kaum. Infolge der elektrischen Spannungsverhältnisse zwischen Eisen und Zink eignet sich Zink besser zum galvanischen Niederschlag und wirkt auch stärker schützend als Zinn. Es bildet sich nämlich zwischen Eisen und Zink ein elektrisches Potential, wobei Eisen elektronegativ, Zink elektropositiv wird. Bei der Berührung mit Wasser geht also der ionisierte Wasserstoff an das Eisen und schützt es vor der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Selbst wenn der Zinküberzug an einer Stelle verletzt wurde, wirkt das übrige Zink durch diese elektrischen Verhältnisse noch vollkommend rostschützend. Außerdem aber bildet sich auf dem Zink sehr bald eine Schicht von Carbonat, die unlöslich und widerstandsfähig gegen Atmosphärilien, allerdings nicht gegen chemische Einflüsse wie Säuren und Industriegase ist. Widerstandsfähiger vor allem gegen chemische Einwirkungen ist das Zinn, auch sieht ein Zinnüberzug schöner aus als Zink. Aber Zinn, Kupfer, auch Nickel wirken auf Eisen, sowie die Schicht verletzt oder porös ist, nicht mehr rostschützend, sondern eher rostfördernd, da die elektrischen Spannungsverhältnisse gerade umgekehrt liegen wie beim Zink. Das Eisen wird nämlich in Berührung mit Nickel, Zinn, Kupfer usw. elektropositiv, es setzt sich an ihm also der ionisierte Sauerstoff ab.

Sicheren Rostschutz bieten Nickelüberzüge nur, wenn sie mindestens 0,038 mm, Kupfer- und Messingüberzüge, wenn sie mindestens 3 mal so dick sind. Zink oder Cadmium sind daher die einzig wirklich verwendbaren Rostschutzmetalle, da ihre Schichten, auch wenn sie porös sind, wegen der Stellung des Zinks in der elektrischen Spannungsreihe die Korrosion der Eisenoberfläche verhindern. Dabei ist es wesentlich, daß das Zink den äußeren Überzug bildet, als Unterlage für Nickel-, Kupfer- usw. Überzüge bietet es keinen Vorteil. Letztere Metalle würden überhanpt nur dann genügenden Rostschutz bieten, wenn es gelänge, die Niederschläge gleichförmig und porenfrei zu erzeugen. **(Angew. Chem. 1917, III, 102.)**

Verbleiung wird angewandt, wenn bestimmte Gefäße und Behälter gegen den Einfluß von Salzsäure, Schwefelsäure oder Flußsäure usw. geschützt werden sollen, die nicht, wie z. B. die Bleikammern bei der Schwefelsäuredarstellung oder Bleiretorten zur Destillation von Flußsäure, homogen angefertigt werden.

Zum Überziehen von Eisen oder Stahl mit Metallen glüht man die mit einem die Oxydation verhindernden Anstrich aus Kreide und Ammoniak versehenen Stücke in dem geschmolzenen Weichmetallbade auf elektrischem Wege **(D.R.P. 217 489.)** Nach dem Zus.-Pat. bringt man auf die zu überziehenden Stücke zur Verstärkung des Überzuges abwechselnd Schichten von Weichmetall und von elektrolytisch niedergeschlagenem Eisen auf, worauf das Ganze geglüht wird. **(D. R. P. 218 650.)**

Zur Herstellung von Blei-, Zinn- oder Zinküberzügen auf Metallkörpern versieht man diese zuerst auf galvanischem Wege mit einer Zwischenschicht, die dadurch, daß die Bäder die betreffenden Metallsalze enthalten, im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung erhält, wie der eigentliche Überzug, den man durch Eintauchen des galvanisch überzogenen Metalles in das betreffende flüssige Metallbad erzeugt. Die feste Vereinigung von Metall, Zwischenschicht und Überzug wird dadurch bewirkt, daß man das Stück nach dem Eintauchen, mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben, gleichmäßig abkühlen läßt. Das nach diesem Verfahren z. B. zu überziehende Eisen wird zur Entfernung der nach dem Beizen übriggebliebenen Kohlenstoffschicht noch mit dem Sandstrahlgebläse bearbeitet. **(D. R. P. 315 712.)**

Zum Überziehen von Eisen oder Stahl mit Zink oder Zinn auf dem Schmelzwege überzieht man die Gegenstände vorher elektrolytisch mit einem dünnen Überzug des aufzubringenden Metalles, wodurch nicht nur die Oxydschichten und auch das Eisenchlorid von dem vorher mit Säure gebeizten Eisen entfernt werden, sondern zugleich eine metallische Schutzschicht entsteht. **(D. R. P. 325 668.)**

Zur Vorbereitung eiserner Gegenstände für die Metallisierung nach dem Metallspritzverfahren läßt man die Stücke freiwillig in feuchten Räumen oder künstlich durch Bestreichen mit einer Salzlösung (Salmiak) verrosten oder beizt sie, wodurch die Rostschicht zwar entfernt, dagegen aber eine rauhe Oberfläche geschaffen wird, und erwärmt die Stücke vor Ausführung des Spritzverfahrens auf mindestens 100°, um die Gase zu entfernen. **(D. R. P. 320 686.)**

Einzelheiten über die verschiedenen Verzinkungsverfahren bringt **K. Arndt** in **Angew. Chem. 29, III, 77.**

Verfahren und Vorrichtung zum einseitigen Überziehen von Metallplatten mit anderen Metallen sind in **D. R. P. 325 672** beschrieben.

133. Literatur und Allgemeines über Eisenverzinkung.

Menzel, R., Der praktische Verzinker. Leipzig 1909. — Winiwarter, J. u. G., Verzinktes Eisenblech. Wien 1862. — Sherard Cowper-Coles, Elektrolytische Verzinkung. Deutsch von E. Abel. Halle 1905. — Pfann, E., Die Unterscheidung von galvanisch- und feuerverzinktem Eisen. Wien und Leipzig 1914.

Über das Verzinken des Eisens auf elektrolytischem Wege, die Feuerverzinkung, das Sherardisieren und das Cowperisieren, schließlich die Schoopsche Spritzverzinkung berichtet **K. Arndt** in **Techn. Rundsch. 21, 373.**

Weitere Angaben über das Verzinken von Draht nach dem galvanischen, dem heißen und dem Dampfgalvanisierverfahren finden sich außer in den zitierten Werken auch noch in **U. Fehlaus,** „Die Fabrikation des Eisen- und Stahldrahtes", Weimar. Vgl. **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 232; Stahl u. Eisen 1895, 906** u. **1912, 857.** (Ausführliche illustrierte Abhandlung von **E. Bernheim.**)

Die Herstellung von Mattverzinkung wird in **Metall 1918, 15** beschrieben.

Über die gebräuchlichen Verzinkungsverfahren siehe die Mitteilung von **A. W. Little** in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 16.**

Die notwendigen Anlagen für eine Verzinkerei in kleinerem Maßstabe, ebenso wie die allgemeinen Grundsätze des Verzinkens von Eisen sind in kurzer übersichtlicher Weise beschrieben von **M. Lebeis** in **Techn. Rundsch. 1907, 345.** Vgl. die älteren Arbeiten in **Polyt. Notizbl. 1874, Nr. 45** und **Dingl. Journ. 216, 342.**

Die Verzinkung des Eisens bietet anderen Metallisierungen (mit elektronegativen Metallen, Su, Cu) gegenüber, wie oben erwähnt, den Vorteil, daß auch ein verletzter Zinküberzug noch wirksam ist, besonders wenn er Chromate oder andere Substanzen enthält, die das Eisen in den passiven Zustand überführen, während alle anderen Metalle nach Verletzung der äußeren Schicht die Auflösung des Eisens eher beschleunigen.

Von den vier in Betracht kommenden Verzinkungsmethoden finden die beiden ersten, nämlich das Verzinken durch Eintauchen der Metalle in geschmolzenes Zink (also bei etwa 427°), ebenso wie die Galvanometallisierung, die häufigste Anwendung. Man zieht die elektrolytisch verzinkten Drähte den feuerverzinkten vor, weil sich bei der ersteren Methode keine die Festigkeit des Drahtes herabmindernde Eisenzinklegierung bildet. Überdies ist die galvanische Verzinkung wesentlich billiger, denn während man früher für 1 qm Blech bei der Feuerverzinkung etwa 1 kg Zink brauchte, kommt man durch Vervollkommnung der Methoden heute schon mit 400 g aus, und bei der elektrolytischen Verzinkung genügen 200 g des Überzugsmetalles, um 1 qm Eisenblech vor Rost zu schützen.

Einer Abart der Schmelzverzinkung liegt folgendes Prinzip zugrunde: Man beizt den Stahl zuerst in Schwefelsäure, taucht ihn sodann in ein Bad, das Salzsäure, Quecksilberchlorid und Salmiak enthält, trocknet den Gegenstand und taucht ihn in das geschmolzene Zinkbad. Es bildet sich an der Berührungsfläche zwischen Stahl und Zink zunächst eine Amalgamschicht, dann entweicht das Quecksilber bei höherer Temperatur, und an seine Stelle tritt das Zink in die freigewordenen Poren des Metalles. (Lohmannisieren.) Vgl. **Chem.-Ztg. Rep., 1912, 386 u. 410.**

Zwei weitere Methoden, bei denen das gesamte Zink verbraucht und eine völlige Gleichmäßigkeit des Überzuges erzielt wird, haben inzwischen größere Bedeutung erlangt. Nach dem einen dieser beiden Verfahren überzieht man das Eisen trocken mit Zinkstaub oder bettet es in diesen ein (um Oxydationen zu verhüten setzt man dem Zinkstaub 3% Holzkohle zu) und erhitzt in luftdicht verschlossenen Gefäßen auf 260—317° (Sherardprozeß). Nach dem zweiten Verfahren setzt man die zu galvanisierenden Gegenstände in einem Drahtbehälter der Einwirkung von Zinkdämpfen aus. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Gegenstände mit dem geschmolzenen Zink nicht in Berührung kommen. (Cowperprozeß.)

Das Verfahren der Verzinkung in einem kochenden Bade, bestehend aus einer verdünnten Paste aus Phosphorsäure und Zink, bezeichnet man als Coslettisieren. Vgl. **[157].**

Über die vergleichende Untersuchung von Blechsorten, die sich beim Verzinken verschieden verhielten, berichten **E. Heyn** und **O. Bauer** in **Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1908, 200.**

Nach Mitteilungen des Materialprüfungsamtes behalten verzinkte Siemens-Martin-Flußeisenbleche beim Beizen und beim Glühen bei Temperatur des flüssigen Zinkbades (420°) ihre Festigkeitseigenschaften und erst bei 850° verringert sich die Bruch- und Streckgrenze in geringem Grade.

Nach Untersuchungen von **J. Szirmay** sind die elektrolytisch verzinkten Drähte gegen mechanische wie gegen chemische Einflüsse am beständigsten, da der Überzug aus reinem Metall besteht und nicht, wie beim heißverzinkten Draht, zum Abbröckeln neigt. Die nach dem Tauch- oder Wischverfahren auf Drähten erzeugten Zinkschichten sind wertlos. **(Z. f. Elektrochem. 1905, 333.)**

Elektrolytisch verzinktes Eisen ist jedenfalls dem mit meist unreinerem Metall hergestellten feuerverzinkten Material, das infolge der Bildung von Lokalströmen leicht zersetzt wird, in jeder Hinsicht überlegen. Es verhält sich, wenn das Zink porenfrei niedergeschlagen wurde, wie ein reines Stück Zink. **(M. Schlötter, Stahl u. Eisen 39, 243.)**

Nach Versuchen von **E. Heyn** und **O. Bauer** zeigt sich jedoch ein Unterschied in der Widerstandsfähigkeit der elektrolytisch oder in Feuer verzinkten Eisenrohre, besonders deutlich bei der

Prüfung mit feuchtem Schwefeldioxyd und Kohlensäure, bei der die elektrolytisch verzinkten Rohre wesentlich stärker angegriffen wurden als die im Feuer verzinkten. **(Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 30, 101.)**

Nach **E. S. Mowry** (Ref. in **Jahresber. f. chem. Techn. 1906, 291)** ist der heiß hergestellte Zinküberzug auf Eisen gegenüber Witterungseinflüssen viel widerstandsfähiger als das auf kaltem Wege elektrolytisch verzinkte Material. Dagegen ist die Heißverzinkung bei Röhren nach **Scharnke** und **Dobritz, Gesundheitsing. 1907, 188** weniger dauerhaft als die elektrolytische Verzinkung.

134. Schmelzverzinkung. Nachbehandlung.

Bei der Schmelzverzinkung werden die Gegenstände, nachdem sie gründlich entfettet, gebeizt, gescheuert und abgespült sind, zunächst zur Erhöhung der Haftfähigkeit des Zinks am Eisen in eine Lösung von Salmiak und Zinkchlorid (siehe Lötmittel) gebracht und getrocknet. Man taucht die Bleche dann in das in eisernen Pfannen befindliche geschmolzene Zink, das eine Decke von die Oxydation verhindernden Stoffen trägt bzw. in eine Zinklegierung, wäscht die erkalteten verzinkten Bleche und trocknet sie in Sägespänen.

Eiserne Drähte, die verzinkt werden sollen, werden von einer Trommel durch den Kessel mit dem geschmolzenen Zink hindurchgezogen und auf eine zweite Trommel aufgewickelt.

Ein Verfahren zum Heißverzinken von Drähten ist dadurch gekennzeichnet, daß die Eisendrähte in einem der Verzinkpfanne vorgelagerten Bleibade bei etwa 750° geglüht werden, worauf sie unmittelbar in die Verzinkpfanne eintreten. Dadurch, daß jede Pfanne für sich beheizbar ist und so auf der jeweils zweckentsprechenden Temperatur gehalten werden kann, wird ein völlig sicher verlaufender Verzinkungsprozeß gewährleistet. **(D. R. P. 302 268.)**

Über ein Verfahren und eine Vorrichtung zum selbsttätigen Verzinken von Blechen siehe **D. R. P. 324 696.**

Nach umfassenden Versuchen, die **C. Diegel** ausführte, um die Ursache des raschen Zerfressens von Verzinkungspfannen festzustellen, kam Verf. zu dem Schluß, daß neben dem ungleichmäßigen Gefüge die Überhitzung des Zinkbades die wesentliche Ursache jener Erscheinung ist. Die Gewichtsmenge des in der Zeiteinheit aufgelösten Eisens kann bei 500° neunmal und bei 530° dreißigmal so groß sein, wie bei den Zinkbadtemperaturen unter 490°. Beim Verzinken muß daher Überhitzung vermieden und namentlich auf gleichmäßige Beheizung und nicht zu rasche Temperaturänderungen der Pfannen Bedacht genommen werden. **(Z. Ver. d. Ing. 59, 362;** vgl. **57, 1132.)** Vgl.:

Vorrichtung zum Verhüten des Zerstörens von Zinkpfannen mittels Schutzbleche, die so eingehängt werden, daß ihre Kanten möglichst gegeneinanderstoßen. **(D. R. P. 297 403.)**

Nach **D. R. P. 67 927** beizt man das zu verzinkende Schwarzblech mit wäßriger Salzsäure 1 : 10 oder 1 : 20, scheuert die Bleche mit feinem Quarzsand ab, spült und taucht sie in eine kochende Zinkchloridlösung, so daß sie nach dem Herausnehmen schnell trocknen und sich mit einer Salzhaut überziehen. Aus diesem Bade gelangen die Gegenstände in das geschmolzene, von oben erwärmte, mit einem Gemenge von 15 Tl. Salmiak und 1 Tl. Chlorzink abgedeckte Zink; Stellen, an denen das Zink nicht haften will, werden vor dem abermaligen Einbringen des Stückes in das Zinkbad mit einem Stück Salmiak eingerieben. Das Verfahren ist übrigens schon in **Dingl. Journ. 125, 191** beschrieben.

Über ein Verfahren der Verzinkung von vorher in gut gereinigtem Zustande im Zinkchloridbade mit einer schwachen Zinkschicht versehenen Eisengegenständen durch Eintauchen in schmelzflüssiges Zink, siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 532.**

Zum Abdecken der zur Verzinkung dienenden Zinkschmelze wird nach **Techn. Rundsch. 1910, 625** zweckmäßig statt des sonst verwendeten Salmiaks, seine Zinkverbindung, das Zinkchlorid-Ammoniak angewendet, das in der Weise wirksam ist, daß die während des Schmelzens aus dem Salmiak freiwerdende Salzsäure die Zinkschmelze frei von Oxyd hält. Vielfach setzt man diesem „Verzinksalmiak" 5% Glycerin und zur Erhöhung des Glanzes der verzinkten Oberfläche so viel Aluminium in Form seiner Legierung mit gleichen Teilen Zink zu, daß auf 100 kg Zinkschmelze etwa 100—200 g Aluminium kommen. **(E. P. 12 405/1891.)**

Über Verzinken von Metallwaren durch Einführen der gereinigten Gegenstände durch eine Decke von Salmiak und Rüböl in das flüssige Zinkbad siehe **D. R. P. 46 301.** Vgl. **A. P. 375 606.**

Eine Deckmasse für Blei-, Zinn- und Zinkbäder besteht aus einer Emulsion von Öl, Fett oder Harz mit Kochsalz oder Soda und Ammoniumcarbonat oder Salmiak. Das Kochsalz kann auch durch phosphorsaures Natron ersetzt werden und ebenso der Salmiak durch phosphorsaures Ammoniak. **(D. R. P. 38 726.)**

Zur Einschränkung der Oxydbildung und zur Verhinderung des Entstehens zu starker Metallüberzüge schafft man auf Metallbädern eine Deckschicht aus schwer schmelzbaren kleinen Glaskugeln, die den Luftzutritt zum Metall verhindern und eine heiße Schicht bilden, die von dem mit dem Überzugsmetall bedeckten Gegenstand durchdrungen werden muß, so daß der Überschuß dünnflüssig bleibt und gut abfließt. Der im Laufe der Zeit an den Glaskugeln sich festsetzende Zinkoxydüberzug kann durch Rütteln der Kugeln leicht losgelöst werden. **(D. R. P. 292 031.)**

Alte Verzinkungsvorschrift: Die Eisenbleche werden vorher auf nassem Wege verzinnt, und zwar dadurch, daß man die Bleche abwechselnd mit Lagen gekörnten Zinks bedeckt,

in eine schwache Lösung von Zinn in Salzsäure einlegt; nach etwa 2 Stunden sind die Bleche mit einer dünnen Zinnlage bedeckt, werden mittels Walzen durch geschmolzenes Zink geführt und auf diese Weise verzinkt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1848, 1171.)**

Nach D. R. P. 23 277 erhalten verzinkte Eisen-, Zink- und Stahlbleche eine glatte silberweiß glänzende Oberfläche, wenn man dem geschmolzenen Zinkbade 0,005—1% metallisches Antimon zusetzt.

Um die Oxydation des geschmolzenen Zinks während der Verzinkung zu verhindern und die Aschen- und Hartzinkbildung wesentlich herabzusetzen, soll es nach D. R. P. 70 726 genügen, das Zinkbad mit einer Schicht flüssigen Aluminiums zu bedecken.

Nach E. P. 12 405/91 soll es sich empfehlen, dem zur Verzinkung von Eisengegenständen dienenden Zink pro Tonne 120 g Aluminium in Form einer 2proz. Zinklegierung zuzusetzen.

Zur Herstellung eines schmelzflüssigen, aluminiumhaltigen Zinkbades zur Erzeugung hochglänzender Zinküberzüge verschmilzt man mit dem Zink gleichzeitig bzw. setzt dem geschmolzenen Zink zu 0,5% Aluminium und 0,2% Wismut in Form einer Zink-Aluminium-Wismutlegierung. Das Wismut kann auch durch ein anderes, die Leichtflüssigkeit des Bades hervorrufendes Metall, z. B. Zinn, ersetzt werden, jedenfalls wird die Hartzinkbildung vollständig und die Oxydierbarkeit des Zinks fast gänzlich vermieden und man erhält ein zum Verzinken sehr gut geeignetes Bad. **(D. R. P. 165 977, 166 671 und 168 202.)** Nach einer alten Vorschrift eignet sich auch eine Legierung aus 26 Tl. Zinn, 10 Tl. Zink, 5 Tl. Blei oder auch 8 Tl. Wismut, 5 Tl. Blei, 3 Tl. Zinn. Zink wird unter einer Decke von Chlorzink oder einer Mischung von Chlorzink und Kochsalz geschmolzen und das Eisen in das schmelzende Metall eingetaucht.

Zur Vermeidung der Bildung des Hartzinkes bedeckt man den Boden der Wannen vielfach mit geschmolzenem Blei, das am Boden verbleibt, sich mit dem Eisen kaum legiert und einen Wärmespeicher für das auf ihm schwimmende Zink bildet. **(Metall 1920, 243.)**

Über einen rostschützenden Überzug aus magnesiumhaltigem Zink auf Eisen und seine Herstellung siehe **D. R. P. 45 220.**

Bei Herstellung zinkhaltiger Schutzüberzüge auf Eisen- oder Stahlstücken in einem zinkhaltigen Schmelzbad, das mit einem zinkhaltigen Flußmittel bedeckt ist, soll dafür gesorgt werden, daß der Zinkgehalt des Bades durch periodischen Zinkzusatz dauernd auf gleicher Höhe bleibt, so daß der Gegenstand bei Einführung in das Bad zuerst aus der Flußmittelschicht und der Badoberfläche einen anfänglichen Überzug aus Zink-Eisenlegierung aufnimmt. Die Aufnahme des Außenüberzuges aus einer Blei-Zinklegierung im Schmelzbade wird erleichtert und dieser Überzug erhält stets gleichmäßige Beschaffenheit. **(D. R. P. 319 734.)**

Zum Entfernen des überschüssigen Zinks aus heißverzinkten Röhren schiebt man mit Asbestverdickung versehene Stangen durch das Rohr, die das überschüssige heiße Zink abstreifen. **(D. R. P. 163 544.)** Nach dem Zusatzpatent werden die Abstreifstopfen an federnden Armen angebracht, so daß sie unter gelindem Druck wirksam werden. **(D. R. P. 165 249.)**

Nach einem anderen Verfahren werden die verzinkten Eisengegenstände zusammen mit Glas, Sand oder anderen scharfrandigen Körnern in Gegenwart von Luft bewegt, wodurch das überschüssige Zink abgescheuert und durch die Luft sofort zu Zinkasche verbrannt wird. **(D. R. P. 81 405.)**

Die Bildung von Hartzink und Zinkasche beim Verzinken von Eisen läßt sich vermeiden, ebenso wie die Verzinkungskessel weniger angegriffen und die Salmiakdecken geschont werden, wenn man die aus dem Beizbade kommenden Eisengegenstände mit Druckluft abbläst, so daß die gelösten Eisenteilchen und Verunreinigungen nicht in das Zinkbad gelangen. **(D. R. P. 328 775.)**

135. Kontakt- und galvanische Verzinkung. Zinklegierungs- und Cadmiumschichten.

Lit.: Richter, C., Die galvanische Verzinkung des Eisens. Leipzig 1895.

Um Eisengegenstände durch Kontaktverfahren zu verzinken legt man sie in eine konzentrierte Lösung von Zinkchlorid und Ammoniumchlorid in Wasser unter Berührung mit einer großen Zinkfläche.

Zur Verzinkung mit Hilfe des elektrischen Stromes verwendet man saure, meist schwefelsaure Zinkbäder. Wird das Bad alkalisch so setzt sich das Zink nicht mehr dicht und gleichmäßig, sondern infolge der Bildung von Zinkoxyd schwammig ab; es muß dann Schwefelsäure zugefügt werden. Um das Alkalischwerden des Bades zu verhüten setzt man wohl auch Aluminiumsulfat, um es besser leitend zu machen, Magnesiumsalz zu. Die Anode besteht aus einer möglichst reinen, großen Zinkplatte, die bei stark profilierten Gegenständen ein ähnliches Profil haben muß, um Parallelstellung von Kathode und Anode zu erreichen, denn nur so wird der Zinküberzug in den Vertiefungen des Profils haltbar und gut. Auch empfiehlt es sich bei großen und reich profilierten Waren das Bad während des Galvanisierens auf ca. 45° zu erwärmen, während bei flachen Gegenständen eine Temperatur von 18—20° genügt.

Über die Vorteile der heißen gegenüber der kalten Galvanisierverfahren siehe die Arbeit von **Burgeß in Metallurgie 1905, 171.**

Der elektrolytische Zinkniederschlag haftet sehr fest auf dem Eisen und hält Biegen, Schlagen usw. gut aus. Auch ist das galvanische Verfahren im Zinkverbrauch viel sparsamer als das Schmelzverfahren, denn bei letzterem tritt Zinkverlust durch Oxydation und Legierung mit der Salmiakdecke des Bades und den Eisenwänden der Kessel ein (Hartzink). Ungünstig ist die galvanische

Verzinkung für Gegenstände, die starke Temperaturunterschiede aushalten müssen, wie Heizungsrohre, da dann im Gegensatz zur Feuerverzinkung leicht Blasenbildung eintritt.

Nach **C. Richter,** Die galvanische Verzinkung des Eisens, Leipzig 1895, eignet sich zum Verzinken von Eisenwaren auf galvanischem Wege am besten eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Zink. Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß man eine fast silberweiße Oberfläche erhält und daß eine Schwammbildung nur bei niedrigen Stromdichten auftritt, während bei Stromdichten zwischen 200 und 700 Amp. auf 1 qm reine Oberflächen erhalten werden.

Nach **D. R. P. 240 630** ist es besser, bei der Verzinkung von Eisen statt reiner Zinkanoden solche aus Legierungen zu verwenden, die weit stärker verbraucht werden können, ehe sie zerfallen. Eine solche Legierung besteht z. B. aus 96—99,5% Zink, 0,1—1,5% Blei, 0,1—0,5% Eisen, 0,1—2% Zinn, 0,1—0,5% Kohlenstoff und 0,05—0,5% Aluminium. Weitere Vorschriften im Original.

Um auch auf galvanischem Wege nicht matte, krystallinische, sondern kompakte, glänzende Zinküberzüge zu bekommen, verwendet man ein Bad, das im Liter 140,2 g krystallisiertes Zinksulfat, 42,6 g Ammoniumsulfat und 1,3 g freie Schwefelsäure enthält, und arbeitet mit einer Dichte von 1,5—2 Amp./qdm und einer Spannung von 1,6—2,4 Volt. Die an der Kathode haftende Gasschicht wird jeweils mit einem Wattebausch entfernt und weiter sorgt man beim Eintreten einer Trübung durch Zusatz geringer Schwefelsäuremengen für bleibende Klarheit des Bades. Zu seiner Konstanterhaltung ist die Anwendung einer Zusatzflüssigkeit bestehend aus 20,882 g Wasser, 0,889 g Ammoniumsulfat und 1 g Schwefelsäure erforderlich. **(C. Richter, Elektrochem. Zeitschr. 1908, 194.)**

Zum Verzinken von Stahl kann man auch in der Weise verfahren, daß man eine 30 proz., mit Kieselsäure und Zink gesättigte Fluorwasserstoffsäure auf eine 10 grädige Flüssigkeit verdünnt und zur Abstumpfung der Säure etwas Ammoniumcarbonat hinzufügt bzw. eine Zinksulfatlösung mit einer geringen Menge Fluorwasserstoffsäure versetzt und diese in ihrer Leitfähigkeit erhöhte Lösung als Elektrolyt verwendet. **(A. P. 901 758.)**

Zum elektrolytischen Überziehen von Eisen wird nach **A. P. 930 815** die Anwendung einer 30 gräd. Zinkfluoridlösung, die Aluminium oder Zinksalze und etwas Gelatine enthält, empfohlen.

Zur elektrolytischen Verzinkung von Eisen verwendet man nach **A. P. 1012 665** ein höchstens 30° warmes Bad, das 12 kg Zinksulfat, 3 kg Salmiak, 2 kg Natriumsulfat und 1 kg Schwefelsäure in 100 kg Wasser enthält.

Nach **E. P. 11 271/12** verwendet man als Elektrolyten zum Niederschlagen von Zink bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qcm mit Zinkanoden eine Lösung von je 2½ kg Kochsalz und Weinsteinsäure und 8 kg Salmiak in 100 l Wasser unter Zusatz von 40 l 46 gräd. Chlorzinklösung.

Um Eisen zu verzinken, entfettet man den Gegenstand, befreit ihn von der Oxydschicht und bringt ihn nach **D. R. P. 151 336** als Kathode in ein Bad von 10 g Chlorzink und 10 ccm Pyridin in 1000 ccm Wasser und so viel Salzsäure, bis das Pyridin-Zinkdoppelsalz in Lösung gegangen ist. Es ist nur eine Stromstärke von etwa 0,2 Amp. auf ein qdm nötig.

Um Eisen elektrolytisch zu verzinken, löst man zur Herstellung des Elektrolyten nach **D. R. P. 154 492** 5 kg einer 50 proz. Chlorzinklösung und 1½ kg Soda in 10 l Wasser, löst ferner 6 kg Gummi arabicum und 3 kg Salmiak in 20 l kochendem Wasser, vereinigt die Lösungen, kocht kurze Zeit, füllt auf 100 l auf und filtriert Man erhält so schon mit geringer Badspannung von 0,25—0,75 Volt in klarbleibenden Bädern einen sehr dichten Zinküberzug, der auch bei nachträglicher Bearbeitung des Eisens nicht abbröckelt. Es braucht nur das ausgeschiedene Metall und das verdunstete Wasser ersetzt zu werden.

Zur Erzeugung glänzender Metallüberzüge auf anderen Metallen auf galvanischem Wege setzt man den Bädern nach **Classen (Chem. Zentr.-Bl. 1907, Nr. 12)** Lösungen von Glykosiden oder Phloroglykosiden, z. B. Extrakte von Pflanzen, Wurzeln oder Rinden zu, die diese Substanzen enthalten. Ein solches Bad setzt sich nach **A. P. 809 492** beispielsweise zusammen (zum Verzinken von Eisen besonders geeignet) aus 20 kg Zinksulfat, 4 kg Natriumsulfat, 1 kg Chlorzink, 0,5 kg Borsäure, 5 kg Lakritzenextrakt und 100 l Wasser.

Zur Verzinkung reliefartig verzierter Stahlgegenstände (Gewinde) eignet sich Zinkcyanidlösung als Elektrolyt, für Gußeisen stellt man die Lauge aus Zinksulfat, Aluminiumsulfat und Zinnchlorid her. Die Ausführungsarten der Verzinkung und die Durchführung der Verfahren beschreibt **T. C. Eichstaedt** in **Metal Ind. 17, 325.**

Zur Herstellung eines reinen Zinkniederschlages benützt man z. B. ein Bad, das durch Lösen von 5 Tl. Zinksulfat (oder 3 Tl. Zinkchlorid, 6 Tl. Zinkacetat oder Zinkoxalat) in 100 Tl. Wasser unter Zusatz von 0,01 Tl. Citronen-, Wein- oder Essigsäure (die von Zeit zu Zeit erneuert werden) bereitet wird. In analoger Weise kann man zinnhaltige oder quecksilberhaltige Zinkniederschläge durch Lösen von Zinnchlorid bzw. Quecksilberchlorid in den Zinkbädern erhalten. Als Anode dient eine Zinkplatte, bei Anwendung des Zink-Zinnbades jedoch eine Platte aus 98% Zink und 2% Zinn. **(D. R. P. 49 826.)**

Zur Galvanisierung des Eisens (so bezeichnete man früher den Verzinkungsprozeß) schlug man das Zink aus einer Zinksalzlösung elektrolytisch auf dem Eisen nieder und erhitzte die Gegenstände dann bis zum Schmelzpunkt des Zinks in einer heizbaren Kammer. **(D. R. P. 17 406.)**

Zum Schutz von Eisen und Stahl gegen Korrosion schlägt man auf der gereinigten Fläche galvanisch einen dicken Eisenniederschlag nieder, verzinkt die Stücke sodann und bewirkt die Vereinigung der Niederschläge durch einen folgenden Heiz- und Brennprozeß. **(D. R. P. 324 193.)**

Um Fahrrad- und Automobilradfelgen gegen Rost zu schützen, verzinkt man sie in zwei Stufen nur auf den Teilen der Innen- und Außenfläche der Kehle, die mit dem Reifen in Berührung kommen, auf elektrolytischem Wege, während man den übrigen Teil, soweit er nicht auf der Holzfelge aufliegt, zweckmäßig lackiert. **(D. R. P. Anm. C. 22 159, Kl. 48 a.)**

Auch ein elektrolytisch niedergeschlagener Cadmiumniederschlag bildet eine rostschützende Oberfläche auf Eisen oder Stahl. Man löst zur Herstellung des Elektrolyten Cadmium und Kupfer oder statt des letzteren auch Zink als Cyandoppelsalze in kochendem Wasser, fügt bis zur Auflösung der zuerst entstehenden milchweißen Fällung mit Cyankalium dieses im Überschuß zu, läßt auskrystallisieren und löst das Doppelsalz in Wasser. **(D. R. P. 80 740.)**

Um Eisen galvanisch mit Cadmium zu überziehen, löst man nach A. Fischer, Chem.-Ztg. 1904, 1209 32 g Cadmiumchlorid in 500 ccm Wasser und löst den mittels überschüssiger Sodalösung erhaltenen, gut gewaschenen Niederschlag von Cadmiumcarbonat noch feucht in einer Lösung von 50 g Cyankalium in 1 l heißem Wasser; elektrolysiert wird bei 40° mit 4—5 Volt Spannung unter Verwendung von Cadmiumanoden.

136. Sherardprozeß.

Über den Sherardisierprozeß wird in **Elektrochem. Zeitschr. 23, 43** berichtet.

Einzelheiten über die Ausführung des Sherardprozesses, über die Weiterverarbeitung der verzinkten Gegenstände, den erzielten Rostschntz, die Anwendbarkeit und die Kosten des Verfahrens bringt **E. Bernheim** in **Stahl u. Eisen 32, 857.**

Vor dem Sherardisieren behandelt man das Eisen vorteilhaft mit einem Luftgebläse und verwendet dann im weiteren nur Zinkstaubsorten, die mindestens 85% metallisches Zink, 8—10% Zinkoxyd und höchstens 1,25% Blei enthalten, da die Überzüge sonst ebenso wie wenn im Eisen Beimengungen vorhanden sind ungleichmäßig und klumpig ausfallen. Zur möglichst gleichmäßigen Erhitzung wäre es am besten einen elektrisch beheizbaren Apparat zu verwenden, dessen Temperatur stets auf 350—375° gehalten werden kann. Ferner würde es sich empfehlen in evakuierten Trommeln zu verzinken, da der Überzug dann schneller und dabei doch in gleicher Dichte und Stärke entsteht als bei offenen Apparaten und nicht zur Sprödigkeit neigt. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 102, 55.)**

Zum Verzinken metallischer Gegenstände werden sie nach **D. R. P. 134 594** in gut gereinigtem, abgebeiztem Zustande mit Zinkstaub bedeckt und unter Luftabschluß in geschlossenem Metallbehälter etwa 1 Stunde schwach geglüht. Bei der Einführung der zu verzinkenden Gegenstände in den Zinkstaub, der unter Luftabschluß auf 150—200° erhitzt ist, bildet sich bei dieser niederen Temperatur beginnend eine Eisen-Zinklegierung, die 8—10% Eisen enthält, der Formel $FeZn_{10}$ entspricht, sehr zähe und hart ist und den Hauptwiderstand gegen Korrosion zu bilden scheint, während in dem Maße, als die Erwärmungsdauer und die Temperatur steigt, reines Zink auf dieser Legierung abgelagert wird. **Über das Verzinken von Draht nach diesem Verfahren siehe A. Sang, Chem.-Ztg. 1911, 1428.**

Nach **D. R. P. 205 902** verwendet man zweckmäßig ein Gemenge von Zinkstaub, Kohlenpulver und dem achtfachen Gewicht eines indifferenten Stoffes (Sand oder Kalk) und erhitzt in einem Gasofen etwa 1 Stunde unter konstanter Bewegung auf schwache Rotglut. Eisen und Stahl lassen sich so, ohne an Härte zu verlieren, verzinken, und auch wenn die Schicht abgeschabt ist, bleibt die Beständigkeit dieser Metalle gegen atmosphärische Einwirkungen erhalten, da das Zink tief eindringt. In analoger Weise kann man Eisen auch mit Kupfer oder Antimon überziehen, bei Anwendung von Kupferoxydul mit feinverteiltem Kupfer, bzw. Antimon mit Antimonoxyd und einem indifferenten Zusatzmittel.

Dieses Verzinkungsverfahren ist auch im Kunstgewerbe anwendbar, um Zeichnungen auf Metallgegenständen anzubringen. Man überzieht den Gegenstand mit einer geeigneten Paste, hebt die Zeichnung mit einer Spachtel heraus, bettet jenen in Zinkstaub ein, erwärmt das Ganze schwach je nach der gewünschten Metalldicke zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden und erhält so einen fest haftenden Zinkniederschlag in Form der angebrachten Zeichnung. (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1908, 1382.)

In D. R. P. 251 414 wird empfohlen, statt des gewöhnlichen Zinkstaubes zum Sherardisieren des Eisens eine Legierung zu verwenden, die man durch Zusammenschmelzen von Zink mit 3—7% Eisen gewinnt. Sie wird in Stücke gebrochen mit Eisen zusammen auf Rotglut erhitzt und fein gepulvert. Sie eignet sich deshalb besser zur Eisenverzinkung, weil sie weit höher schmilzt als das Zink selbst. Die Legierung entspricht ihrer Zusammensetzung nach der Formel $FeZn_{10}$ (s. o.) und besitzt gegenüber Eisen nur ein so schwaches elektrisches Potential, daß die Abnutzung der Überzüge durch galvanische Korrosion sehr gering ist. Sie ermöglicht ferner das Arbeiten bei einer viel höheren Temperatur als bei Anwendung von Zinkstaub, so daß die Überzugbildung rasch erfolgt. Da die Legierung beim Öffnen der Trommel in Berührung mit Luft nicht leicht verbrennt, brauchen die Metallgegenstände nicht gekühlt zu werden. **(D. R. P. 251 414.)**

Über Herstellung dieser körnigen zur Verzinkung durch Aufreiben geeigneten **Zinkeisenlegierung siehe Metalltechn. 1913, 89.**

Ein Verfahren zum Überziehen von metallischen Gegenständen mit Metallen in Staubform mit oder ohne Beimischungen in der Hitze, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände

ebenso wie der Metallstaub einem Behälter kontinuierlich mit verschiedenen Geschwindigkeiten zugeführt und ihm auch kontinuierlich entnommen werden. Der so in einer besonderen Vorrichtung erhaltene Überzug wird auch beim Biegen oder Börteln der überzogenen Materialien nicht verletzt. **(D. R. P. 291 410.)**

Zum gleichzeitigen Reinigen, Glühen und Verzinken von Draht nach einem dem Sherardverfahren ähnlichen Zementierungsprozeß erhitzt man die Drähte mittels des durchgeleiteten elektrischen Stromes auf 800—900° und zieht sie durch kalten Zinkstaub. Das Verfahren ist einfacher als die heiße Galvanisierungsmethode, wenn auch teurer, und liefert einen silberähnlichen, gegen Korrosion und Salzsäure beständigen Zinküberzug. **(A. Sang,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1001.)** Vgl. **Elektrochem. Zeitschr. 18, 347.**

Über deutsche Münzmetalle im Kriege, besonders die Herstellung der nach dem Sherardprozeß verzinkten 5- und 10-Pfennig-Stücke aus möglichst wenig Kohlenstoff enthaltendem weichem zähem Siemens-Martin-Flußeisen, ferner über die Herstellung der 1-Pfennig-Stücke aus Aluminium siehe **Trenkner, Metall u. Erz 1918, 68.**

Die eisernen Fünfpfennigstücke werden nach dem Sherardprozeß vor dem Prägen und Rändeln in der Weise rostsicher mit Zink überzogen, daß man die eisernen Plättchen in einem Gemisch von Zinkstaub und Sand auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Zinks erhitzt, so daß sie Zink in sich aufnehmen und einen festhaftenden Überzug erhalten, der beim folgenden Prägen nicht reißt. **(Stahl u. Eisen 35, 1162.)**

Über die Widerstandskraft der Münzen, besonders des Kriegsgeldes, gegen Abnutzung siehe **Trenkner, Umschau 23, 468.**

Zur Eisenverzinkung überstreicht man den gutgereinigten Gegenstand mit einem wässerigen Brei von 88 Tl. Zinkstaub, 2 Tl. Lampenruß und 10 Tl. Ton, erhitzt ihn dann während einer halben bis 4 Stunden auf 315—540°, läßt ihn in luftfreier Atmosphäre abkühlen und entfernt den Pastenüberschuß von der verzinkten Oberfläche. **(A. P. 928 398.)**

Vgl. das ähnliche Verfahren des **A. P. 909 274,** bei dem ohne Rußzusatz nur ein Gemenge von 90 Tl. Zinkstaub und 10 Tl. Ton verwendet wird.

137. Literatur und Allgemeines über Eisenverzinnung; Weißblecherzeugung, Gußeisenverzinnung.

Um Gegenstände durch Schmelzverzinnung zu verzinnen, reinigt man sie mit Schwefelsäure, spült mit Wasser ab, trocknet in Sägespänen und taucht sie in den Kessel mit geschmolzenem Zinn, aus dem sie dann mit Gabeln oder Zangen herausgeholt und in Wasser gebracht werden. Meist überzieht man die Waren mit zwei Zinnschichten, einer unteren bleihaltigen, billigeren und matten und einer oberen aus reinem Zinn, die glänzend ist.

Verzinnt wird vor allem Eisen, um es vor dem Rosten zu bewahren. Weißblech, das auch galvanisch hergestellt werden kann, ist verzinntes Schwarzeisenblech, allerdings ist die Verzinnung im feuerflüssigen Bade haltbarer, weil der Überzug dichter ist.

Mattbleche zur Anfertigung von Dachbelag, Gießkannen und Gegenstände, die nicht mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, werden mit stark bleihaltigem Zinn hergestellt, Glanzbleche für Kochgeschirre mit reinem Zinn.

Die billigste Verzinnung ist jene mit reinstem Zinn, da die so hergestellten Waren nicht nur wesentlich haltbarer sind, sondern zur Erzeugung des Zinnüberzuges auch bis zu 18% weniger Zinn erfordern als wenn man mit unreinem Material arbeitet. Naturgemäß spielen auch die Vorbehandlung des zu überziehenden Metalles, die Abbeizungs- bzw. Glühart überhaupt die ganze Arbeitsweise eine wichtige Rolle. **(B. Haas, Metall 1917, 292.)**

Das Ausgangsmaterial für Weißblech bildet der Martinstahl, der vollkommen geglüht und gewalzt geliefert werden muß. Die Bleche werden in Beizmaschinen mit Schwefelsäure schwarz gebeizt, gespült und getrocknet und in Glühkästen oder -öfen geglüht, um sie weich und geschmeidig zu machen. Darauf werden sie „dressiert", d. h. in einer Walzmaschine kalt nochmals gewalzt, geglüht und mit verdünnter Salzsäure oder auch Schwefelsäure weiß gebeizt. Nun folgt die eigentliche Verzinnung. Das Blech kommt nacheinander in verschiedene Kessel mit geschmolzenem Palmfett oder Talg, mit bleihaltigem Zinn und reinem Zinn. Zwischen den einzelnen Passagen werden die Bleche abgebürstet und laufen schließlich im letzten Zinnbade durch Glättwalzen. Zur Entfettung bewegt man die Tafeln mit Kleie in Putzmaschinen.

Nach **W. D. Collins** und **W. F. Clarke** läßt sich das zur Verhinderung der Oxydation bei der Schmelzflußverzinnung des Eisens verwendete Palmöl durch gehärtete Öle ersetzen, von denen man wesentlich geringere Mengen braucht. **(Zentralbl. 1920, IV, 40.)**

Über ein Verzinnungsverfahren unter Benutzung eines Glanz- und Flußöles siehe **D. R. P. 123 659.**

Eine eingehende Beschreibung der Fabrikation der Weißbleche veröffentlicht **W. Krämer in Stahl u. Eisen 30, 1993** u. **2122.** Siehe auch **Metall 1920, 187.**

Die Einrichtung zum Überziehen von Metallblechen mit einer Metallschicht mittels Walzen und ein Verfahren zur Abschleuderung des überflüssigen Überzugmetalles sind in **D. R. P. 257 787** bzw. **256 026** beschrieben.

Deutschland führte im Jahre 1913 42 141 t Weißblech ein und nur 678 t aus, ein Beweis für die völlig ungenügende heimische Weißblecherzeugung. **W. Krämer** erklärt das Zurückbleiben

dieser Industrie zunächst durch die Preisfrage, da sehr viele minderwertige Gebrauchsgegenstände aus Weißblech sehr billig aus England bezogen werden, weil die deutsche Industrie sie um diesen Preis nicht liefern kann. Außerdem arbeitet man in England mit billigeren Kohlen und auch wesentlich billigeren anderen Verbrauchsstoffen, zu denen Säuren, Heißwalzenfett und Palmöl gehören, soweit es sich um chemischen Bedarf handelt. Schließlich ist aber der Hauptgrund der hohen Weißblecherzeugung Englands das dort vorhandene, nur in dieser Industrie tätige, eingeschulte Arbeitermaterial, während in Deutschland ein solcher Stamm erst herangezogen werden müßte. Verf. regt dann mit Beibringung zahlenmäßiger Angaben und der Beschreibung neuzeitlicher Verzinnereimaschinen die Etablierung dieser Industrie in Deutschland an und glaubt einem Werk von rund 10 000 t Jahresleistung gutes Gedeihen voraussagen zu können. **(Stahl u. Eisen 34, 1785 u. 1887.)**

Auch Gußeisen kann man im Zinnschmelzbade verzinnen, doch spielt die Zusammensetzung des Eisens eine bedeutende Rolle. Eine gut verwendbare Eisenlegierung soll mindestens 2,5% und nicht mehr als 2,75% Silicium, weniger als 0,08% Schwefel, 0,2—0,4% Phosphor, 0,6—0,8% Mangan und wenig Gesamtkohlenstoff enthalten. Die mit dem Sandstrahlgebläse vorbehandelten Gegenstände werden kurze Zeit in 3proz. wässeriger Flußsäure gebeizt und nachfolgend mit Zinkchlorid behandelt, worauf man die Gußstücke in das geschmolzene Zinn taucht und sie solange darin läßt, bis sie die Temperatur des Bades angenommen haben. **(W. H. Parry, Zentralbl. 1919, II, 419.)**

Über Verzinnung von Gußeisen für Küchengeräte siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 763.**

Zur Verzinnung von Gußeisen werden die Gegenstände nach Elektrotechn. Zeitschr. 1908, 505 zunächst gebeizt, dann mittels Zinkkontaktes oder mit Hilfe des galvanischen Stromes mit einer dünnen Kupferhaut überzogen, worauf man einen besonderen Zinn- bzw. Bleianstrich aufträgt und diesen mit der Lötlampe aufschmilzt. 1 kg des Pulvers gibt mit der beigegebenen Flüssigkeit etwa 2 kg streichfähige Masse, die für die Verzinnung von etwa 20 qm Oberfläche ausreicht. [70], [138.]

138. Schmelzfluß- und sonstige Verzinnungsverfahren (Kontakt- und elektrolytische Methoden).

Lit.: Hartmann, F., Das Verzinnen, Verzinken usw. 6. Aufl. Wien u. Leipzig 1913.

Über das Verzinnen von Metallgegenständen auf schmelzflüssigem Wege, ferner mittels Zinnchlorides, nach dem Anstrichverfahren und auf galvanischem Wege siehe **O. Vogel, Stahl u. Eisen 1909, 56.**

Siehe auch die Vorschriften zur Verzinnung von Blechlöffeln auf heißem Wege zur Erzielung einer dauerhaften Schicht oder durch Weißsieden zur Herstellung eines dünnen Überzuges nach Techn. Rundsch. 1909, 853 u. 1911, 236.

Nach **D. R. P. 44 094** behandelt man das zu verzinnende Eisen zunächst in einem Eisenoxydulsalzbade bei Verwendung von Eisenanoden und verzinnt dann in geschmolzenem Zinn unter einer Chlorzinkdecke.

Nach **D. R. P. 217 489** überzieht man Eisen und Stahl mit Metallen, indem man sie in einem schmelzflüssigen Weichmetallbade auf elektrischem Wege glüht. Vorher erhalten die Eisen- oder Stahlgegenstände einen die Oxydation und den Fluß des Weichmetalles hindernden Anstrich. **(Vgl. Zusatz D. R. P. 218 650.)**

Zur Eisenverzinnung nimmt man Beizen und Verzinnen in einem weder freien Sauerstoff noch andere auf das Zinn einwirkende Gase enthaltenden Raum vor, der durch Glaswände abgeschlossen ist, in denen mit Handschuhen versehene Arbeitslöcher vorgesehen sind. **(D. R. P. 53 187.)**

Zur Verzinnung oder Verzinkung von Eisen und Stahl schlägt man das Überzugsmetall aus einem geschmolzenen Elektrolyten auf dem Eisengegenstand nieder und legiert so das aufgebrachte Metall mit der Eisenoberfläche, wodurch auch mit geringen Mengen des Überzugsmetalles eine gleichmäßige, festhaftende, glänzende Rostschutzschicht geschaffen wird. **(D. R. P. 171 034.)**

Nach **D. R. P. 267 375** erhitzt man galvanostegisch überzogene Bleche zur Herstellung einer porenfreien, Hochglanz annehmenden Oberfläche in einem Vaselin-, Ceresin-, Paraffin-, Fett- oder Ölbade bis zum Schmelzpunkt des auf galvanischem Wege erzeugten Metallniederschlages (Zinn oder Zinnlegierungen), wobei man zweckmäßig den Bädern in der Menge von 5—15% Phosphorsäure oder Zinkchlorid, Salmiak oder ähnliche Salze zusetzt, um Tropfenbildung zu vermeiden. Die Bleche werden dann, wenn der Überzug schmilzt, zwischen glättenden Walzen durchgezogen.

Nach **Metalltechn. 1920, 153** werden die mit anorganischen Säuren gebeizten gewaschenen Eisengegenstände nach Vorbehandlung in einer Chlorzink-Salmiaklösung in das geschmolzene Zinn getaucht, dem man zur Glanzerhöhung des Überzuges etwa 0,25—0,5% Nickel zusetzt. Das etwa 250° heiße Bad wird zur Vermeidung der Oxydbildung durch Aufstreuen eines Gemisches von 85 Tl. Chlorzink, 10 Tl. Kochsalz und 5 Tl. Zinnsalz geschützt. Das zu verwendende Eisen soll höchstens 2,75% Silicium, 0,7% Mangan, 0,3% Phosphor und 0,08% Schwefel enthalten;

wenn mehr als 1,5% Kohlenstoff im Gußeisen vorhanden sind, muß man die Stücke durch Tempern entkohlen, da der Zinnüberzug sonst abblättert. Dieses teuere Temperverfahren wird besser durch elektrolytische Verkupferung bei Gegenwart von Cyankalium ersetzt. Die verkupferten Gegenstände werden ebenfalls, ehe man sie in das Zinnbad taucht, in einer gesättigten Zinnchloridlösung vorbehandelt. Da eine Blei-Zinnlegierung auf Gußeisen besser haftet als reines Zinn, bringt man die Gegenstände zuerst in die Schmelze einer 10% Blei enthaltenden Zinnlegierung, dann in eine zweite etwas Nickel enthaltende Schmelze, dann in reines Zinn, nachdem abermals eine Zinnchloridlösung als Zwischenbad gewählt wurde, und schließlich in ein Bad von 99,5 Tl. Zinn und 0,5 Tl. Wismut. Man kühlt die Gegenstände dann, um hohen Glanz zu erzielen, rasch ab. Auch **F. Hartmann** (s. o.) empfiehlt dem geschmolzenen Zinn 5—10% Wismut zuzusetzen oder von einer Legierung auszugehen, die auf 160 Tl. Zinn 10 Tl. Nickel enthält. Doch hängt die Gleichmäßigkeit der Zinnschicht in erster Linie von der sachgemäßen Fertigstellung des verzinnten Drahtes ab, den man am besten zwischen Walzen passieren läßt, die mit Wollstoff überzogen und mit Kreidepulver eingestäubt sind.

Zur Herstellung teilweise verzinnter Eisengegenstände verzinnt man die Stücke zuerst vollständig und ätzt dann den Zinnbelag an den gewünschten Stellen galvanisch fort. Dadurch entstehen zinnfreie rauhe Stellen, die den später aufgebrachten Lack sehr fest halten und auch bei der evtl. folgenden galvanischen Weiterverarbeitung kein Metall mehr annehmen. **(D. R. P. 301 578.)**

Zum einseitigen Verzinnen von Blechen verlötet oder verschweißt man zwei Bleche an den Rändern dicht und taucht sie so in das Zinnbad. Nach der Verzinnung werden die Bleche wieder getrennt und zeigen unerwarteterweise keine Ausbauchung, die wegen der während des Prozesses eintretenden Luftausdehnung zwischen den Blechen erwartet werden konnte. **(D. R. P. 300 380.)**

Völlige Sicherung gegen das Ausbauchen der Bleche im Zinnbad erreicht man nach den Angaben des **D. R. P. 301 398** jedoch nur, wenn man die Bleche vor dem luftdichten Verschließen der Ränder durch Lötung oder Schweißung auf die Temperatur des Zinnbades vorerhitzt.

Zum einseitigen Verzinnen von Eisenblech versieht man es in rohem oder dekapiertem Zustande auf der einen Seite mit einem einzubrennenden Erdfarbenanstrich, der durch das Säurebad nicht beeinflußt wird und kein Zinn annimmt, und taucht das Blech dann wie üblich in das Zinnbad. **(D. R. P. 322 690.)** Nach dem Zusatzpatent versieht man den einseitig auf das Blech aufzubringenden zinnabweisenden Erdfarbenanstrich mit der gewünschten Teilverzinnung entsprechend gestalteten Aussparungen. Nach weiteren Ausführungsformen des Verfahrens brennt man einen Überzug aus Ton, Tonerde oder Graphit, bzw. aus Torf, irgeneiner Kohlenart, Erden oder Mineralfarben auf dem Bleche ein. **(D. R. P. 325 669—671.)**

Zum Verzinnen teilweise emaillierter Metallgegenstände überzieht man die emaillierten Teile nach **D. R. P. 103 991** mit einer dehnbaren, die Wärme schlecht leitenden Schutzdecke, die aus Infusorienerde oder Asbest mit Harz oder Pech unter Zusatz von Fett bereitet wird und eine Beschädigung des Emails während des Beizens und Reinigens der zu verzinnenden Teile, ebenso wie während des Verzinnens verhüten soll.

Zur Erzeugung moiréartiger Effekte auf Weißblech erhitzt man die Bleche nach **R. Böttger, Jahr.-Ber. d. physik. Ver. i. Frankfurt 1874/75, 21** auf etwa 228°, bis das Zinn eben zu fließen beginnt, taucht das Blech sofort in eine Lösung von 2 Tl. Zinnchlorür, 1 Tl. Salpetersäure und 2 Tl. Salzsäure in 4 Tl. Wasser und überzieht die so behandelten, dann getrockneten Bleche mit einer durch Teerfarben gefärbten alkoholischen Schellacklösung.

Nach **R. Wagner, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1875, 295** kann man sich zur Erzeugung von Moiréeffekten auf Weißblech einer wässerigen Lösung von Brom bedienen, doch ist die Schönheit der erzielten Zeichnung bei weitem nicht so groß wie bei Anwendung von Salpetersäure.

Zur Herstellung von marmoriertem Weißblech erhitzt man das Weißblech nach **A. P. 800 599** bis zum Schmelzpunkt des Zinns, kühlt mit Wasser ab und wäscht mit Natronlauge und schließlich mit Salpetersäure, um die Krystallisation sichtbar zu machen.

Über das Verzinnen von Eisenblech durch Aufpressen von Folien, die aus reinem Zinn oder aus Legierungen von Zinn mit Kupfer und Hartblei oder mit Antimon und Wismut bestehen, siehe **Dingl. Journ. 188, 482.**

Die Kontakt- und elektrolytische Eisenverzinnung, erstere durch Tauchen, Sieden oder Anreiben mit Verwendung von Zinnchlorür-Weinstein-Alaun- oder Alkalipyrophosphatlösungen, letztere im alkalischen, cyanalkalischen oder pyrophosphorsaurem Bade werden als Eigenprozesse höchstens für billige Massenartikel (Weißsieden von Knöpfen, Stecknadeln), sonst zur Vormetallisierung des Eisens ausgeführt. Die Überzüge sind viel weniger dicht als jene der Feuerverzinnung.

Heeren empfahl in **D. Ind.-Ztg. 1874, Nr. 19,** den Eisendraht zuerst mit Salzsäure zu ätzen in welche ein Stück Zinn eingehängt ist, und ihn dann in Verbindung mit einer Zinktafel in ein Bad von 2 Tl. Weinsäure in 100 Tl. Wasser gelöst, mit einem Zusatz von 3 Tl. Zinnsalz und 3 Tl. Soda zu bringen. Der Draht bleibt etwa 2 Stunden in dem Bade und wird dann durch Polieren oder Ziehen in einem Zieheisen glänzend gemacht. Durch diese Kontaktverzinnung kann man

auch Draht, der schon in Spiralen gewickelt ist oder Eisenstücke anderer Form weiß beizen. Statt des Zinnsalzes kann man auch Zinnkörner verwenden, die man mit der Weinsteinlösung begießt.

Gleiche Teile Zinnsalz und Kochsalz werden in Wasser gelöst und die Lösung in einer Porzellanschale bis zum Kochen erhitzt; in das kochende Bad werden die zu verzinnenden Knöpfe, unter Umrühren mit einem Holzlöffel, eingeschüttet und so lange damit in Berührung gelassen, bis die Verzinnung stattgefunden hat, was unter Zinkkontakt noch schneller erfolgt. Die Verzinnung ist so haltbar, daß die verzinnten Gegenstände, ohne Beschädigung der Verzinnung, starkes Reiben aushalten. (**Dingl. Journ. 146, 393.**) Dieses frühere Verfahren zum Weißsieden der Stecknadeln (**Otto**, Lehrb. d. Chemie, Braunschweig 1860, Bd. II, 279) wurde später in Frankreich dahin modifiziert, daß man das Zinn in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung zur Verwendung brachte. Vgl. **Elektrochem. Zeitschr. 18, 323** u. **355.**

Um kleine Eisenartikel mit einem silberglänzenden Zinnüberzug zu versehen, bringt man sie nach **Elektrochem. Zeitschr. 18, 177** mit einer Lösung von 400 g Zinnchlorür in 6 l Wasser, der man eine Lösung von 4 l Natronlauge (spez. Gewicht 1,33) in 6 l Wasser, ferner 60 g Cyankalium und einige Zinkschnitzel beigegeben hat, in ein rotierendes Rollfaß. Nach der Verzinnung werden die Gegenstände abgespült und zum Polieren in einer Trommel mit Sägemehl bewegt. Verfasser beschreibt außerdem die Verzinnung von Gußeisenteilen, die man zunächst durch Tempern oberflächlich in kohlenstoffarmes Eisen verwandeln muß, um ein festes Haften der Zinnschicht zu ermöglichen, ferner das Verzinnen in einem wismuthaltigen Zinnbade.

Zum Verzinnen von Eisendraht auf kaltem Wege versetzt man nach dem alten Verfahren von **Daublé, Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 1064**, eine gekochte Lösung von 3 kg Roggenmehl in 100 l Wasser mit 106 kg phosphorsaurem Natron, 17 kg Zinnsalz, 67 kg Zinnchlorür und 100 bis 120 g Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wird in 8—10 hölzerne Tröge verteilt, durch die man den Draht durchzieht. Bei Ersatz der Zinnsalze durch ein Gemisch von Cyankalium und Cyansilber kann man auf dieselbe Weise Eisendraht in der Kälte versilbern.

Durch Verreiben von Zinnschwamm [390] mit 30% Zinkgrau und Salmiak erhält man nach **E. Puscher, Kunst u. Gew. 1882, 156,** eine Paste, die sich zur billigen Verzinnung von Eisen eignet.

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 408** verwendet man zur elektrolytischen Zinnplattierung von Stahl-, Schmiede- und Gußeisen einen kalten oder warmen Elektrolyten, der im Liter Wasser 32 g Cyankalium, 13 g Ätzkali und 13 g Zinnchlorid enthält. Als Anoden dienen Zinnplatten.

Ein zur galvanischen Verzinnung von Eisen und anderen Metallen besonders geeigneter Elektrolyt wird durch Auflösung von Zinnchlorid, -citrat oder -tartrat in Salzsäure, Zusatz von Phosphorsäure und der Lösung eines Alkalisalzes (Kaliumbitartrat, Natriumpyrophosphat oder Ammoniumchlorid) erhalten. (**E. P. 11 011/1915.**)

Angaben über ältere Verfahren zum galvanischen Verzinnen und Verzinken von Eisen nach **Maistrasse-Dupré**, z. B. mit Benützung eines Elektrolyten, der in 100 l einer 3gräd. Ätznatronlauge, 10 g Zinnchlorür und 30 g Cyankalium enthält, und Zinnanoden, die während des Prozesses in Lösung gehen, finden sich im **Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 423.** Siehe auch die ausführlichen Angaben in **Polyt. Notizbl. 1871, Nr. 3; 1874, Nr. 19** und **Ber. 1874, 1465.**

139. Eisenverbleiung; Bleilegierungsüberzüge.

Über den hohen Schutz, den eine dicke Bleidecke gegen das Verrosten des Eisens bietet, siehe **Dingl. Journ. 1850, II, 234.**

In England verfuhr man bei der Herstellung von Bleiüberzügen auf Eisen in der Weise, daß man die Eisenbleche zuerst in einem Säurebade elektrisch blank beizte, dann zur Neutralisation der Säure ein alkalisches Bad passierte, und die Bleche schließlich nach Behandlung mit einem Gemisch von Zinkchlorid und Zinnchlorür in ein Bad von geschmolzenem Blei eintauchte. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 26.**)

Nach **D. R. P. 59 116** beizt man Eisenbleche vor ihrer Verbleiung in einem Bade, das für eine Tonne Eisen neben Chlorzink und Ammoniak noch 10 kg Oxalsäure und 5 kg Natriumsulfit enthält. Durch diese Behandlung soll ein festeres Haften des Bleies an dem Eisen bewirkt werden.

Zu demselben Zwecke soll man die Bleche nach **D. R. P. 85 436** vor Einführung in das Bleibad in einer angesäuerten Kaliumquecksilberjodidlösung beizen.

Über Verbleiung des Eisens durch Erhitzen der mit einer starken Chlorzinklösung überstrichenen Gegenstände in einem Bleibade über den Schmelzpunkt des Bleies, bis die Chlorverbindungen entwichen sind, siehe **D. R. P. 23 718.**

Um Eisen ohne Anwendung von Zinn zu verbleien, überstreicht man die gebeizten Metallflächen nach **D. R. P. 38 897** mit Lötwasser, erhitzt den Gegenstand auf 360°, gießt flüssiges, reines Blei auf und bearbeitet die Flächen mit Stahlbürsten, bis eine innige Verbindung der beiden Metalle stattgefunden hat.

Zum Verbleien bestreicht man die Eisenbleche nach **D. R. P. 47 284** mit einer Chlorzinklösung und bewirkt die Vereinigung des nunmehr in das geschmolzene Blei getauchten Eisens auf mechanischem Wege durch Bearbeiten mit Stahlbürsten.

Zum Verbleien von Eisen oder anderen Metallen erzeugt man zuerst im Sud- oder Kontaktbad eine festhaftende, hauchartig dünne Bleischicht und verbleit dann erst zur Erzielung dicker Überzüge auf galvanischem Wege. **(D. R. P. 310 176.)**

Nach **A. P. 1 379 998** werden die Eisengegenstände, ehe man sie auf schmelzflüssigem Wege verbleit, mit einer Quecksilberschicht elektroplattiert.

Der Lohmannprozeß **[133.]** ist auch auf die Verbleiung des Eisens anwendbar. Der Gegenstand wird in Schwefelsäure gebeizt und dann zuerst in ein Bad aus Salzsäure, Quecksilberchlorid und Salmiak getaucht, getrocknet und nun in ein Bleibad gebracht. Dabei bildet sich zuerst an der Berührungsfläche von Blei und Eisen eine Amalgamschicht, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich das Quecksilber und das Blei tritt in die Poren des Eisens ein, so daß ein vollkommen festhaftender Bleiüberzug resultiert.

Um dem Entmischen eines zur Eisenmetallisierung dienenden, geschmolzenen Blei-Zinkbades vorzubeugen, setzt man ihm nach A. P. 1 075 588 von Zeit zu Zeit etwas Quecksilber zu.

Nach **D. R. P. 327 218** kann man den häufig porösen Bleiüberzug der Feuerverbleiung dadurch dichten, daß man ihn nachträglich elektrolytisch nachverbleit.

Nach einem von **L. Schulte** aufgefundenen Verfahren zum Schutze von Eisen und Stahl gegen Rostbildung, besonders unter dem Einflusse der schwefeldioxydreichen Luft in Industriestädten, überzieht man das Eisen zunächst elektrolytisch mit Zink und schlägt dann auf dem Zink Blei nieder, so daß die ersteren beiden Metalle durch das elektronegative Blei und das Eisen durch das positive Zink geschützt erscheinen. Dieses Zi - Led - Verfahren läßt sich auch auf Aluminium und überhaupt jedes Metall anwenden und bedarf keiner längeren Zeit als das Verzinken auf kaltem Wege erfordert. Der erhaltene weiche und biegsame Zink-Bleiüberzug läßt sich weiter metallisieren, färben oder emaillieren und wirkt wesentlich besser als das von demselben Erfinder angegebene Verfahren der einfachen Verbleiung des Eisens. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 101, 185.)**

Zur Verbleiung von verzinktem Eisenblech taucht man dieses in ein geschmolzenes, mit Blei gesättigtes, 4% Zink enthaltendes Bad, das, im Gegensatz zu einem zinkfreien Bleibad, die Eigenschaft besitzt, kein Zink mehr aufzulösen, so daß sich auf der Zinkschicht, die erhalten bleibt, und die Bindung bewirkt, eine Bleihaut untrennbar auflegt. Man erhält so ein korrosionssicheres Eisen, da es nicht nur durch den elektropositiven Überzug des Zinks geschützt ist, sondern letzteres auch seinerseits durch den elektronegativen Bleiüberzug Schutz erhält, so daß ein Anstrich unnötig ist. **(A. P. 909 869.)**

Zur rostsicheren Plattierung von Eisen und Stahl verbleit man es zunächst und verzinkt es dann elektrolytisch. Der verbleite und verzinkte Gegenstand wird auf eine Temperatur erhitzt, bei der sich Blei und Zink legieren, so daß sich eine, die ganze Bleischicht überziehende Bleizinklegierung bildet. (D. R. P. 203 100.)

Ein Überzug mit der Legierung aus 7—8 Tl. Blei, 1 Tl. Zinn und etwas Antimon (zur Härtung) soll Eisen besser vor Rost schützen als eine Zinkschicht. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1854, 1272.)**

Eine Metallegierung für rostschützende Überzüge von Eisen und Stahlblechen erhält man durch Eingießen von 1 Tl. 8—10% Antimon enthaltendem Hartblei in 0,5 Tl. erwärmtes Aluminium, worauf man 1 Tl. Zinn und 97,5 Tl. Weichblei zusetzt. Statt des Hartbleies kann man auch 1 Tl. Antimon verwenden. **(D. R. P. 315 074.)**

Nach **A. P. 1 357 907** überzieht man Eisen- oder Stahldraht in einer Schmelze aus 91% Blei, 8% Antimon und 1% Zink.

Nach D. R. P. 11 801 taucht man die gereinigten Bleche zunächst in ein mit einer Schicht Naphthalin bedecktes Bad, das 100 Tl. Salmiak und 455 Tl. Chlorzink in 455 Tl. Wasser gelöst enthält und bringt sie noch feucht in eine Schmelze von 25—38 kg Zink, 47—49 kg Blei, einer Legierung aus 84—168 g Nickel und 1,5—3 g Blei und 15 kg Zinn.

Zum Überziehen von Eisendraht mit Blei werden die Gegenstände nach Schwed. P. 33 855 zuerst in einem schwefelsauren, wässerigen Kupfervitriolbade verkupfert, sodann in Salzsäure getaucht und schließlich in das Bleibad eingelegt.

Vorschriften zum Überziehen von Eisen mit Blei finden sich auch in **Metalltechn. 1918, 289.**

Zur Kontaktverbleiung von Eisen und Stahl setzt man dem Bade als Depolarisator Bleisuperoxyd zu, das bei seiner Zersetzung Sauerstoff abgibt, der mit dem am Arbeitsstück auftretenden Wasserstoff Wasser bildet, wodurch die Bildung eines glatten Niederschlages begünstigt wird. **(D. R. P. 313 258.)**

Zur homogenen Verbleiung von Stahl und Eisen bringt man die durch Sandstrahl oder elektrolytische Beizung sorgfältig gereinigten Gegenstände in ein Blei - Fluorsilicatbad, wendet während 10—30 Sekunden eine abnorm hohe Stromdichte, die das Doppelte bis Dreifache der normalen beträgt, an und erwärmt den Gegenstand dann auf 32—43°. Der Elektrolyt enthält 9—11% Blei und 10—12% Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von 1—2 g Gelatine pro 4,5 l Wasser. **(W. Thum, Chem. Zentr.-Bl. 1919, IV, 457.)**

140. Galvanische und Kontaktverkupferung des Eisens.

Die Verkupferung des Eisens dient meist als Grundlage für Versilberungs-, Vergoldungs-, Vernicklungsprozesse usw. Starke Kupferschichten werden auch als Schutz gegen Oxydation

benutzt. Die Verkupferung wird meist auf galvanischem Wege oder nach dem Kontaktverfahren ausgeführt. Da das elektropositive Eisen saure Kupfersalzlösungen zersetzen, das Kupfer pulverförmig abscheiden und selbst in Lösung gehen würde, verwendet man alkalische Lösungen und solche mit komplexen Salzen, um die Konzentration der Metallionen zu vermindern, so daß die Ausscheidung des Metalles langsam erfolgt. Am meisten werden Kupfer-Cyankalilösungen benutzt oder auch Kupfertartrat- oder Kupferammoniaklösungen; sie werden mit Kupfervitriol oder essigsaurem Kupfer dargestellt. Als Anode dient Kupfer. Um Eisen durch Kontaktverfahren in ähnlichen Lösungen verkupfern zu können, muß man Zink oder noch besser Aluminium, also ein stark elektropositives Metall als Kontaktsubstanz benutzen. Diese Verkupferung wird meist als Ansiedeprozeß ausgeführt, soll die Verkupferung aber nur sehr dünn sein und kommt es nicht auf Haltbarkeit an, so kann man auch Pinselverkupferung anwenden. Dabei wird auf den Gegenstand zunächst mit einem Pinsel eine konzentrierte Ätznatronlösung und dann eine konzentrierte Kupfersulfatlösung aufgetragen.

Schon der griechische Geschichtsschreiber **Zosimos** berichtete im 5. Jahrhundert über eine Methode der Verkupferung eiserner Schwerter und Schilde, durch deren Eintauchen in eine Lösung von Kupfervitriol. **Paracelsus** hielt die ihm bekannte Reaktion für eine Umwandlung des Eisens in Kupfer.

Die galvanische Verkupferung des Eisens zuerst in einem Cyankalium-Cyankupferelektrolyten, dann in einer schwefelsauren Kupfervitriollösung ist in Dingl. Journ. 140, 206 beschrieben. Die auf der ersten dünnen Kupferschicht in der Kupfervitriollösung erhaltene dicke Kupferlage soll, nach diesem Verfahren hergestellt, so stark haften, daß sie durch keine mechanische und chemische Behandlung, die nur das Eisen angreift, entfernt werden kann.

Zur Herstellung galvanischer Messing- oder Kupferniederschläge auf Eisen bewegt man das wie üblich verzinkte, gereinigte und gerauhte Gußeisen 4—5 Sekunden in der Lösung von 3 g Quecksilbernitrat in 8 l Wasser und 7 l Schwefelsäure und wäscht die Stücke vor dem Eingehen in das Metallisierungsbad mit viel Wasser. **(Dingl. Journ. 197, 239.)**

Zur Herstellung von Kupferüberzügen auf Eisen auf elektrolytischem Wege passiviert man die gereinigte Eisenoberfläche vor dem Einbringen des Gegenstandes in den Elektrolyten mittels konzentrierter Salpetersäure, Chromsäure oder Kalilauge. **(A. P. 1 198 703.)**

Bei der elektrolytischen Verkupferung von Eisen mit Kupfersulfatlösungen auf einer durch Eintauchen des Eisens in eine angesäuerte Arsentrioxydlösung erzeugten Arsenschicht läßt sich das Arsen nach **O. P. Watts** durch gewisse Lösungen von Blei und Antimon ersetzen. Man erzeugt auch in diesem Falle einen primären Überzug mit einem Metall, dessen Potential in saurer Lösung so nahe dem des Kupfers steht, daß es die feste Bindung des Kupfers mit dem Eisen bewirkt. **(Chem. Zentr.-Bl. 1919, IV, 372.)**

Zur Erzeugung feiner Kupferniederschläge auf Drahteisen setzt man dem Verkupferungsbade statt der sonst verwendeten Hefe geringe Mengen (etwa 0,1%) Gelatine oder Leim zu. **(D. R. P. 324 472.)**

Sehr fest haftende Kupfer-, Bronze-, Zinn- und Bleiniederschläge auf Eisen erhielt Fr. Weil nach Dingl. Journ. 175, 81 und 177, 40 in den betreffenden Metallsalzbädern, die alkalisch gestellt und mit gewissen organischen Substanzen (Weinsäure, Glycerin, Albumin) versetzt wurden, bei gewöhnlicher evtl. auch bei höherer Temperatur mit oder ohne metallischem Zink oder Blei als Kontaktmetall.

Die nähere Beschreibung der früher fast ausschließlich angewendeten Weil'schen Verkupferungsmethode für Eisen findet sich in Dingl. Journ. 188, 286 (Kunheim). Die Lösung, in die der zu verkupfernde, mit einem Zinkdraht umwickelte Gegenstand eingetaucht wird, enthält in 10 l Wasser 800 g Ätznatron, 1500 g Seignettesalz und 350 g schwefligsaures Kupferoxyd und bleibt wirksam, solange man das Kupfer in dem Maße, als es verbraucht wird, wieder ersetzt. **Kunheim** beschreibt im weiteren die verschiedenen Farben, welche die Kupferoberfläche annimmt (der Reihe nach: Orange, Silberweiß, Hellgelb, Goldgelb, Karmoisin, Grün, Braun und Dunkelbronzefarbig), wenn der Kontakt des zu verkupfernden Gegenstandes mit dem Zinkdraht herabgemindert wird, und er beschreibt ferner das **Oudrysche Verfahren** der sog. galvanischen Verkupferung des Eisens. Vgl. die der **Weilschen** Methode ähnliche Verkupferungsmethode von **C. Stölzel im Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1868, 231.**

Ein fest haftender Kupferniederschlag auf Eisen wird nach **N. Graeger, Polyt. Notizbl. 1867, 217** erhalten, wenn man den polierten Gegenstand zuerst mit einer Auflösung von Zinnchlorür und unmittelbar darauf mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak überstreicht.

Am raschesten lassen sich Gegenstände aus Gußeisen, Schmiedeeisen und Stahl nach **O. Hildebrand, Elektrochem. Zeitschr. 18, 144** mit einer festhaftenden Kupferschicht überziehen, wenn man die reinen fettfreien Gegenstände mit einem nassen Lappen einreibt, den man vorher mit einem pulverigen Gemisch von 66 Tl. Kupfervitriol und 34 Tl. Weinsteinpulver bestreut hat. Handelt es sich nur darum, kleine Gegenstände mit einer hauchartig dünnen, nicht besonders festhaftenden Kupferschicht zu überziehen, so taucht man die Ware in dekapiertem Zustande 1 Sekunde in eine Lösung von 50 g Kupfervitriol und 50 g reiner, konzentrierter Schwefelsäure in 2—3 l Wasser. Zu langes Eintauchen ist zu vermeiden, da sich das Kupfer sonst pulverförmig niederschlägt und schlechter haftet. Dann spült man die Gegenstände zuerst in kaltem, dann in heißem Wasser, trocknet sie schnell und überzieht mit einem billigen Lack oder mit Walfischtran, Seife u. dgl.

Um eiserne Modelle rostsicher zu machen, werden sie nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 164** zunächst mit dem Sandstrahlgebläse vom Staub und Schmutz befreit, dann in einer heißen Schwefelsäurelösung, die 125 ccm 66grad. Schwefelsäure im Liter enthält, 5 Minuten vorbehandelt, gewaschen und 5 Minuten lang in heiße, 10proz. Natronlauge eingelegt. Dann reibt man die Modelle gut ab, taucht wieder in Schwefelsäure, spült mit Wasser und legt sie in eine schwache Cyankalilösung. Man wäscht, elektroplattiert mit der üblichen heißen Kupfercyankaliumlösung, wäscht, trocknet und überzieht mit Paraffin.

Im **Chem. Zentr.-Bl. 1865, 1024** beschreibt **Dullo** ein eigentümliches Verfahren der Verkupferung des Gußeisens in einem Bade, das 25 g Kupferoxyd, gelöst in 170 g roher Salzsäure und $^1/_2$ l Alkohol neben 0,25 l Wasser enthält. Das Bad darf nicht sauer sein und soll in der Kälte angewendet werden. Man erhält eine gleichmäßige, sehr dichte, fest haftende Kupferschicht, da der Alkohol die Ausscheidung des Kupfers verlangsamt. Der Wasserzusatz ist nötig, da sich in reinem Alkohol das Kupfer nur in sehr dünner Schicht ausscheidet. Wenn die Kupferschicht eine genügende Dicke hat, wird der Gegenstand, ohne ihn mit den Fingern zu berühren, mit Wasser, dann mit wenig verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge, wieder mit Salzsäure und schließlich nochmals mit Natronlauge gewaschen, um das gebildete Kupferchlorür zu entfernen. Um die so verkupferten Gegenstände mit einem silberweißen Überzuge zu versehen, bringt man sie in ein warmes Bad von 10 g Eisenchlorid, in 0,5 l 60proz. Alkohol und berührt mit metallischem Zink. Näheres, auch über das folgende Niederschlagen von Eisen auf die Kupferhaut, findet sich in **Dingl. Journ. 174, 462.**

Zur Verkupferung des Drahtes während des Ziehens auf nassem Wege bzw. zu seiner Beizung verwendet man eine schwachsaure, Kochsalz oder Eisenchlorid enthaltende Kupfervitriollösung, wendet also ein Doppelsalz an, aus dem die Kupferabscheidung leichter erfolgt als aus Kupfervitriollösung allein und das einen besser haftenden und daher dünner herstellbaren, durch NH_3 leicht entfernbaren Kupferüberzug liefert. Durch den Zusatz von Ammoniak zu einer kupferfreien Chlorid-, z. B. Eisenchloridlösung wird nach einer Abänderung des Verfahrens die Schmierfähigkeit des Drahtes erhöht und er bleibt bis zum Schluß vollkommen blank. **(D. R. P. 299 031 und 299 032.)**

Um Gußeisen nach dem Kontaktverfahren zu verkupfern und zu bronzieren, beizt man den Gegenstand mit einer Beize aus 50 Tl. Salzsäure von 15° Bé. und 1 Tl. salpetersaurem Kupferoxyd und reibt ihn dann mit einer Lösung von 10 Tl. salpetersaurem und 10 Tl. salzsaurem Kupferoxyd in 80 Tl. Salzsäure mittels eines wollenen Lappens oder einer weichen Bürste ein. Nach wenigen Sekunden spült man mit reinem Wasser ab und putzt mit einem wollenen Lappen blank. Das genannte Verfahren wird so oft wiederholt, bis die Kupferschicht die gewünschte Stärke erlangt hat. Um so verkupferten Gegenständen das Ansehen von antiker Bronze zu geben, betupft man sie mit einer Lösung von 4 Tl. Salmiak, 1 Tl. Oxalsäure und 1 Tl. Essigsäure in 30 Tl. Wasser, welches Verfahren ebenfalls so oft wiederholt wird, bis der Gegenstand die gewünschte Farbe angenommen hat. **(P. Weißkopf, Dingl. Journ. 189, 180.)** Vgl. ebd. **188, 339.**

141. Legierungsverkupferung.

Die verschiedenen früher üblichen Verkupferungsverfahren des Eisens sind von **J. H. Johnson** in **Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1298** beschrieben. Man tauchte z. B. den auf die Temperatur des geschmolzenen Kupfers erhitzten Eisengegenstand in das flüssige, mit Kryolith und Phosphorsäure bedeckte Metall, oder man galvanisierte es nach einem anderen Verfahren als Kathode in einem geschmolzenen Gemisch von 1 Tl. Kupferchlorid, 5—6 Tl. Kryolith und ein wenig Chlorbarium, oder tauchte schließlich den Eisengegenstand in eine mit Wein- oder Oxalsäure angesäuerte Lösung von oxalsaurem Kupfer und doppeltkohlensaurem Natron in der 10—15fachen Menge Wasser. Siehe auch **Dingl. Journ. 208, 50** und **D. illustr. Gewerbeztg. 1873, Nr. 42.**

Um fertiggeformte Eisenwaren mit einem dünnen Kupferüberzug zu bedecken, taucht man sie in das in einem Kohlentiegel geschmolzene Gemisch von 1 Tl. trockenem Chlor- oder Fluorkupfer, 5—6 Tl. Kryolith und einer gewissen Menge Chlorbarium. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 400.)**

Eine Legierung, die sich durch bloßes Ausgießen auf Eisen oder Stahl direkt untrennbar mit ihnen verbinden soll, besteht aus: 3 Tl. Zinn, $39^1/_2$ Tl. Kupfer, $7^1/_2$ Tl. Zink. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 45.)**

Über die vielfache Anwendbarkeit des mit Kupfer überzogenen Stahles siehe das Referat in **Chem.-Ztg. 1914, 428.**

Die Herstellung verschiedener Metallüberzüge von Zink, Zinn, Silber, Kupfer usw. auf Eisen durch Eintauchen der evtl. amalgamierten Eisenbleche in das geschmolzene Metallbad unter Verwendung von Chlorzink, Salmiak, borkieselsaurem Bleioxyd u. dgl. als Flußmittel ist in **Dingl. Journ. 1851, III, 271** beschrieben.

Nach **W. Tytherleigh, Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 890** überzieht man eiserne Gegenstände mit Kupfer, Messing oder Bronze dadurch, daß man ein inniges Gemenge, z. B. von Messing- bzw. Bronze- oder Kupferfeilspänen mit Borax auf das Blech aufstreut und dieses in einen genügend hoch geheizten Ofen einführt, wo die Vereinigung der Metalle in etwa 10 Sekunden erfolgt. Kleinere Gegenstände werden in eine Schmelze von Messing und Borax eingetaucht. Der Überzug soll untrennbar mit dem Eisen verbunden sein, besonders wenn man die Bleche nachträglich unter höherem Druck walzt.

Zum Überziehen von Eisen mit einer widerstandsfähigen **kupferhaltigen Schicht** werden die Gegenstände nach **A. P. 900 656** in einem mit Kupfer ausgeschlagenen Schmelztiegel mehrere Stunden auf volle Rotglut erhitzt, während gleichzeitig durch den perforierten, mit Eisenspänen bedeckten Tiegelboden überhitzter Wasserdampf eingeleitet wird. Die durch Absorption von Wasserstoff und Kupferdämpfen gebildete Schutzdecke wird in eine schwarze Schicht verwandelt, wenn man während des Abkühlens etwas Erdöl in den Tiegel bringt, so daß es verdampft. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Eisengegenstände lassen sich leicht verarbeiten, besitzen eine bessere Leitfähigkeit als Stahl, verändern sich in der Atmosphäre nicht und sind widerstandsfähiger als Kupfer und Stahl allein, so daß sich das Verfahren besonders zum Verkupfern eiserner Leitungsdrähte eignet.

Nach **D. R. P. 240 212** überzieht man Eisen- oder Nickelplatten dadurch mit Kupfer, Messing, Bronze oder Zinn, daß man sie hoch erhitzt und eine Schmelze, bestehend aus Kupfer, Messing oder Bronze mit einem Zusatz von 0,2—0,5 % Natrium- oder Kaliummetall aufgießt. Über die Wirkungsweise der Alkalimetalle siehe die näheren Ausführungen in der Schrift.

Nach **D. R. P. 244 519** überzieht man Eisen oder Stahl vor dem Auftragen des eigentlichen Metallniederschlages zunächst mit der Lösung eines im Verhältnis 2 : 1 : 1 zusammengeschmolzenen Gemisches aus Kupfer, Zinn und Blei in konzentrierter Salzsäure, der man die gleiche Menge oxydierter Teile aus dieser Legierung solange hinzufügt, bis eine Überkupferung des Eisengegenstandes stattfindet; dann folgt ein zweites Bad aus einer Lösung von 1 Tl. Zinn und 2 Tl. Zink in konzentrierter Salzsäure, dem man eine konzentrierte salzsaure Lösung von Zinkchlorid beigibt und schließlich das flüssige Metallbad. Auf diese Weise erhält man eine metallische Zwischenschicht, die die Verbindung zwischen dem eigentlichen Plattierungsmetall und dem Eisengegenstand schafft.

Nach einem neuen Schweißungsverfahren vermag man Stahl derart mit Kupfer zu bekleiden, daß die beiden Metalle durch die Schweißung fest verbunden bzw. nach einer Abänderung legiert werden, was sich in den mikrophotographischen Bildern durch den allmählichen Übergang des einen Metalles in das andere scharf nachweisen läßt.

Während zur Verbindung von Stahl mit Kupfer dieses nach früheren Methoden geschmolzen wurde, erhitzt man es nach diesem Verfahren nur auf 958° und führt es so in einen plastischen, zum Schweißen günstigen Zustand über. Man vermeidet so, daß sich in dem geschmolzenen Kupfer Eisen löst, wodurch die erhaltenen Legierungen zu schlechten Elektrizitätsleitern werden, und erhält nach dieser Methode der Bereitung kupferlegierungsfreien Eisens einen Eisenschutzüberzug, der billiger ist als Zinn und dauerhafter als Zink und Zinn, und doch keine schnellere Korrosion bewirkt als jene, der unverkupferter Stahl ausgesetzt ist. Die so erhaltenen Stahlbleche eignen sich besser als jeder andere Überzug als Dachmaterial, zur Auskleidung von Kanalisationen u. dgl. und überdies ist die Kombination wegen der geringen Leitfähigkeit von Kupfer-Eisenlegierungen auch für elektrische Zwecke geeignet. Ein 0,10 cm dickes Kupferblech verlor in Pittsburger Luft in 21 Monaten weniger als 0,1%, ein mit Kupfer überzogenes Stahlblech von 0,15 cm Dicke weniger als 0,05%, und überdies waren die Kanten nicht übermäßig gerostet. (Ref. über eine Arbeit von **J. O. Handy** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 160.)**

Da in diesem System Stahl-Kupfer, Kaliumcyanid in 25proz. wässeriger Lösung das Kupfer löst und das Eisen kaum angreift, eignet sich Cyankalium als Lösungs- und Ätzmittel für diese Art kupferüberzogenen Stahles. **(J. O. Handy,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 679.)**

Zum lötungsartigen Vereinigen von Eisen oder Stahl mit Kupfer oder Kupferlegierungen überzieht man den Eisenstab zunächst mit einer Blei-Zinnlegierung und preßt die Stange in ein, zur Verhütung der Oxydation in einem Kaliumchloridbad erhitztes Kupferrohr, dessen lichte Weite kalt etwas kleiner ist als der Durchmesser des Eisenstabes. Erhitzt man nun das ganze System bis nahe an den Schmelzpunkt des Kupfers, am besten auf etwa 900°, so erfolgt Zusammenschweißung der beiden Metalle zusammen mit der Zwischenschicht. **(A. P. 1 193 667.)**

Zur Verkupferung von Eisenplatten bestreicht man diese kalt mit einer Paste aus 1,8 Tl. Kupferoxydpulver, derselben Menge gefälltem Kupfer und 3,8 Tl. 14—16grädigem mexikanischem Rohöl, das das Kupferoxyd zu Metall reduziert, auch reduzierend auf etwa vorhandene Eisenoxyde wirkt und das gefällte Kupfer vor der Oxydation schützt, wenn man die Bleche nunmehr in geschmolzenes Kupfer eintaucht. Das Verfahren erfolgt automatisch. **(J. W. Richards, Metal Ind. 17, 18.)**

142. Messing- und Kupferlegierungsschichten; Antimon-, Arsen-, Quecksilberüberzüge auf Eisen.

Bezüglich der Herstellung von galvanischen Messingniederschlägen auf Eisen sei auf die Handbücher von **Langbein, Jenisch, Pfannhauser** u. a. verwiesen. Vgl. **Techn. Rundsch. 1905, 493, u. 1910, 502.**

Soll Eisen mit Kupfer, Messing oder Legierungen aus Zink, Kupfer, Blei, Zinn usw. überzogen werden, so taucht man es unter einer Decke von Kiesel-Borblei (erhalten durch Calcination von 24 Tl. Borsäure, 112 Tl. Bleioxyd, 16 Tl. Kieselerde) oder in das mit einer Schicht eines aus Kryolith und Phosphorsäure gebildeten Flusses bedeckte geschmolzene Metallbad. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 400.)**

Auch wurde empfohlen, Eisen auf einer Lage Kupferchlorid liegend und mit Kohle bedeckt, in einem Schmelztiegel zu erhitzen, und das verkupferte Eisen den Dämpfen von Zink in einem verschlossenen Gefäß auszusetzen bzw. man überzieht den Eisendraht nach **D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 8** durch Einlegen in Kupfervitriollösung zuerst mit Kupfer und erhitzt ihn dann, mit Zinkoxydteig bedeckt, bis zu einer Temperatur, welche hinreicht, das Kupfer zu schmelzen, bis die Messingschicht gebildet ist.

Böttger verzinkte galvanisch verkupferte Stahlfedern auf galvanischem Wege und tauchte sie nach dem Trocknen zur Bildung des Messingüberzuges aus den Komponenten in siedendes Leinöl. **(Journ. f. prakt. Chem. 107, 49.)**

Nach **Techn. Rundsch. 1910, 641** stellt man mittels Aluminiumkontaktes einen brauchbaren, wenn auch dünnen Messingniederschlag auf Eisendraht dadurch her, daß man diesen in einer 90—95° warmen Lösung von 4 g Kupfervitriol, 10 g Zinkvitriol, 12,5 g Cyankalium und 15 g Ätznatron mit einem Aluminiumstab berührt. Ein wirklich haltbarer Messingüberzug auf Eisen ist jedoch nur auf galvanischem Wege zu erzielen, z. B. in einem Elektrolyten, bestehend aus $2^1/_2$ Tl. Kupfervitriol, 20 Tl. Zinkvitriol, 54 Gewichtsteilen Cyankalium in 300 Tl. Wasser. Als Anode benutzt man zwei gleichgroße Platten von Zink und Kupfer; durch tieferes Einsenken der einen oder der anderen Platte wird die Änderung der Messingcouleur nach Belieben bewirkt. Vor dem Vermessingen müssen die Gegenstände verkupfert sein. Auf so überzogenen Eisengegenständen haftet gegossenes Messing wie angelötet. **(Metallarbeiter 1876, Nr. 39.)**

Zum Messingplattieren benützt man einen Elektrolyten, der in 3,8 l Wasser 142 g Cyankalium, 85 g Kupfercarbonat, 14 g Zinkcarbonat und 14 g Ammoniak enthält und dem man 28 g einer glanzerzeugenden Lösung zufügt, die aus 57 g Schwefelkohlenstoff, 14 g Arsentrioxyd, 71 g Chloroform und 3,8 l der Messingplattierungslösung besteht. Die Glanzlösung wird jeweils dem Bade am Abend zugegeben, worauf die Lösung am nächsten Morgen gebrauchsfertig ist. Man arbeitet mit sehr schwachen Strömen von höchstens 1—1,5 Volt. **(W. T. Donelly**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 746.)**

Die Farbe der galvanisch erzeugten Messingniederschläge ist nicht nur von den Mengenverhältnissen abhängig, in denen sich Kupfer und Zink in dem Überzug vorfinden, sondern auch von der Stromstärke, da ein stärkerer Strom mehr Zink, ein schwächerer mehr Kupfer niederschlägt. Ebenso wird bei höherer Spannung und niederer Temperatur ein gelber oder grüngelber Messingüberzug erhalten, während umgekehrt bei höherer Temperatur und geringerer Spannung ein vorwiegend roter Messingniederschlag resultiert. Letzteres ist natürlich auch der Fall, wenn der Zinkgehalt des Bades sinkt, doch kann man in diesem Falle durch Zugabe von Cyanzink die Auffrischung des Bades bewirken. Wichtig ist es auch, daß der Elektrolyt während der Operation in ständiger Bewegung gehalten wird.

Über ein Verfahren zur Erzeugung einer glänzenden Antimon- und Arsenschutzschicht auf Eisen siehe **D. Gewerbeztg. 1864, Nr. 41.**

Um die Oberfläche des Eisens mit Quecksilber zu überziehen, verfährt man auf nachstehende Weise: Man reinigt das Eisen mit Salzsäure, taucht es hierauf in eine sehr verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Kupfervitriollösung, entfernt den hierdurch entstehenden Kupferüberzug durch Reiben und Abwaschen, und taucht das so behandelte Eisenstück in eine verdünnte, mit einigen Tropfen Salzsäure vermischte Sublimatlösung, wodurch sich das Eisen mit einer glänzenden Quecksilberschicht bedeckt, die fest anhaftet und das Eisen, besonders nach einer Behandlung mit Salmiakgeist, gegen Rosten schützt. Selbst in einer mit sauren Dämpfen erfüllten Atmosphäre, in der Eisen sehr schnell rostet, hielten sich die verquecksilberten eisernen Gegenstände sehr gut; sie widerstehen dem Rosten besser, als mit Ölfarbe angestrichene Eisenstücke. **(H. Reinsch, Dingl. Journ. 190, 425.)**

143. Nickel- und Nickellegierungs-(Weißmetall-)schichten auf Eisen.

Über Wiedervernicklung von chirurgischen Instrumenten teilt **J. Haas jr.** seine Erfahrungen in **Metal Ind. 1919, 364** mit.

Über Kontaktvernicklung bzw. -verzinnung von mit Schwefelsäure abgebeizten Eisengegenständen in Bädern, die auf je $2^1/_2$ kg Eisen 60 g Kochsalz, 30 g Quecksilbersublimat und 2 g oder etwas mehr reines schwefelsaures Nickeloxyd bzw. in 50 l Wasser 7,5 g gepulverten Weinstein und 3 kg Zinnmetall enthalten, siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 1625.**

Die Vernicklung von Stahlgegenständen nach dem Kontaktverfahren mit einem Nickelsalz läßt sich in sehr kurzer Zeit dadurch erzielen, daß man ein hochkonzentriertes Zinkchloridbad anwendet, dessen Siedepunkt zur Zersetzung des Nickelsalzes genügt. Nach vollzogener Vernicklung müssen die Gegenstände vor dem Putzen etwa 12 Stunden in Kalkmilch gelegt werden, um das Ausschwitzen des Chlorzinkes und dadurch das Rosten des Gegenstandes zu verhindern. **F. Stolba** empfahl in dieser Arbeit zugleich die Vernicklung unter Druck. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1880, 46.)** Früher (ebenda **1876, 269**) gab derselbe Verfasser folgende Vorschrift: Zum Vernickeln polierter, völlig entfetteter Eisen- und Stahlgegenstände durch Ansieden kocht man die Klingen, Scheren, Schlüssel, Magnete u. dgl. in einer 5—10proz. Lösung von reinem Chlorzink in Wasser, der man soviel Nickelsulfat zusetzt, daß sie sich unter Ausscheidung eines basischen trübenden Zinksalzes grün färbt. Nach etwa 1 Stunde ist der Gegenstand vernickelt,

und man spült in Wasser, dem etwas Kreide zugesetzt ist, ab. Die Nickelschicht ist zwar dünn, aber sie haftet fest und genügt für viele Zwecke. Die Flüssigkeit kann nach der Filtration und nach Zusatz neuer Salze wieder verwendet werden. Ganz ähnlich erzeugt man auch Kobaltniederschläge.

Zum Überziehen kleiner Metallgegenstände aus Eisen mit einer neusilberartigen Schicht durch Ansieden granuliert man nach **R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. v. Nürnberg 1876, 42** eine Legierung von 1 Tl. Kupfer mit 5 Tl. reinem Zinn, bereitet aus den Granalien mit Wasser und Weinstein einen gewöhnlichen Weißsud, fügt etwa 0,5% der Legierung geglühtes Nickeloxyd zu und kocht die Gegenstände in der erhaltenen Flüssigkeit, nachdem man sie vorher leicht verkupfert hat.

Zur Verhütung des Rostens vernickelter Waren aus Eisen und Stahl bringt man die Gegenstände vor der Vernicklung in 200° heißes Öl, entfettet sie nach dem Erkalten, verkupfert sie schwach, vernickelt dann im citronensauren Nickelbad mit schwachem Strom und trocknet schließlich in einem Trockenofen bei 200°. Dabei wird die Feuchtigkeit aus den Poren der Gegenstände und des Nickelüberzuges entfernt und das in den Poren befindliche Öl erhärtet zu einer festhaftenden, rostschützenden Kruste. **(D. R. P. 316 053.)**

Auch in **Elektrochem. Zeitschr. 21, 279** ist darauf verwiesen, daß der Nickelüberzug nur dann fest auf Eisen haftet, wenn dieses vorher völlig entrostet wurde. Es empfiehlt sich jedenfalls das Aufbringen einer galvanischen Kupferzwischenschicht aus cyankalischem Bade und ihre Verstärkung in saurem Bade.

Zur galvanischen Weißvernicklung von Eisen verwendet man nach **Metallarbeiter 1885, 186 u. 196** ein durch Zusatz von Citronen- oder Essigsäure stets sauer zu haltendes, siedend bereitetes Bad, das in 10 l Wasser 300 g Nickelsulfat enthält und dem man bis zur schwachsauren Reaktion allmählich kohlensaures Nickel zusetzt.

Zum Überziehen von Eisen soll sich besonders eine Legierung aus Blei, Zinn, Zink, Nickel und wenig Kupfer eignen. **(A. P. 303 338.)**

Zur Erzeugung weißmetallischer Niederschläge auf elektrolytischem Wege, auf Eisen oder Stahl verwendet man als Anode eine Legierung, z. B. von 75% Mangan und 25% Kupfer, mit Kupfer, Nickel, Zink, Aluminium oder Zinn und einen Elektrolyten aus Zinnchlorid, Zinksulfat, Kupfersulfat, Cyankalium, Ätznatron und Ammoniak. Eine Zugabe von etwas Wolfram oder Molybdän ist von Vorteil. (E. P. 22 002/1906.)

Um die Bearbeitbarkeit galvanisch stark vernickelter Bleche zu erhöhen, werden sie nach dem Waschen und Trocknen unter Luftabschluß auf schwache Rotglut erhitzt. **(D. R. P. 182 614.)**

In D. R. P. 24 102 ist die Herstellung plattierten Eisenbleches als Messingersatz beschrieben. Als geeignete Legierungen zur Plattierung bewährten sich die Gemenge von 82—95% Kupfer und 5—18% Zink oder 75—85% Kupfer, 15—5% Zink und 20—5% Nickel, nicht aber eine Neusilberlegierung, bestehend aus 50% Kupfer, 41% Zink und 9% Nickel, die ebenso wie die Messinglegierung (50% Kupfer und 42% Zink) besser zur Plattierung von Kupfer dienen kann.

Nach einem Referat in Chem.-Ztg. Rep. 1910, 16 taucht man die zu plattierenden Eisen- oder Stahlbleche in das Bad des betreffenden geschmolzenen Plattierungsmetalles, das einen Zusatz von Flußmitteln erhält, deren Zusammensetzung geheimgehalten wird. Die glänzenden, schönen und gleichmäßigen Überzüge sollen außerordentlich fest haften.

Als Ersatz der teuren Gefäße aus Reinnickel und der nicht genügend widerstandsfähigen nickelplattierten Stahlblechgefäße kleidet man die schmiedeeisernen oder kupfernen Töpfe, besonders große Kochkessel, Zentrifugentrommeln oder Ventilatoren mit Blei und auf ihm liegenden 1—2 mm dicken Nickelblech aus. Die mehrere Millimeter dicke Bleischicht bewirkt dann die Verbindung des Nickels mit dem Gefäßmaterial, doch dürfen die so erhaltenen, das Reinnickel ersetzenden Kombinationsschichten bzw. die mit ihnen ausgekleideten Gefäße mit Rücksicht auf das Blei nicht Temperaturen über 200° ausgesetzt werden. **(D. R. P. 234 944.)**

144. Aluminiumüberzüge auf Eisen.

Ursprünglich wurden Aluminiumüberzüge auf Eisen und anderen Metallen dadurch hergestellt, daß man das zu überziehende Metallstück in einer Muffel in Ton, Kochsalz, Flußspat und Borax einpackte und bei etwa 1500° die Umsetzung unter Einleiten von Aluminiumchloriddämpfen und Stickstoffgas vollzog. (Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1889, 285.)

Um Eisen mit Aluminium zu überziehen, versetzt man geschmolzenes Blei nach D. R. P. 67 297 unter einer Holzkohlendecke nacheinander mit Aluminium, Salmiak, Arsenik, Borax, Alaun oder einem anderen Flußmittel, fügt noch Kryolith zu und zieht die gereinigten Platten wie üblich durch das Bad.

Zum Überziehen von Stahlblech mit Aluminium taucht man die Bleche in ein 426—455° heißes Bad von 78% Zink, 7% Aluminium, $13^1/_2$% Zinn und $1^1/_2$% Kupfer und erhält so silberweiße, glänzende Überzüge, die stärker sind als jene von Zink allein und die beim Biegen des Bleches nicht abblättern. **(A. P. 942 803.)** Vgl. **Elektrochem. Zeitschr. 1914, 354.**

Um eiserne Gegenstände durch Eintauchen in geschmolzenes Aluminium mit einer Aluminiumschicht zu überziehen, empfiehlt es sich, den Gegenstand vorher völlig gleichmäßig mit einer nicht mehr entzündbaren Mischung von Alkohol und Wasser zu benetzen. (D. R. P. 244 136.)

Das Überziehen von Eisen mit einer Aluminiumschicht (Salzsäure- oder Alkoholbad) ist ferner in Metalltechnik 1913, 289 beschrieben.

Zum Überziehen von Eisen und Stahl mit Aluminium bestreicht man den von Oxyden befreiten, bis fast zur Rotglut erhitzten Gegenstand mit annähernd bis zur Schmelztemperatur erwärmtem Aluminium, kratzt dieses mittels eines mit einer Iridium-Platin- oder einer silberplattierten Spitze versehenen Stichels in die Oberfläche des Gegenstandes ein und läßt ihn dann langsam abkühlen. Eisengegenstand und Aluminium werden vor der Behandlung gut gereinigt, wobei man letzteres in kleinen Stücken mit Wasserstoffsuperoxyd und dann mit Wasser wäscht, den Gegenstand jedoch nach Vorbehandlung mit Ätzalkali in heiße Salzsäure, dann in eine Sodalösung und schließlich in eine Lösung von Kaliumpermanganat oder -chlorat bringt, wobei nach jeder einzelnen Phase mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet wird. Man erhält so, besonders wenn man den Gegenstand nach dem Auftragen des Aluminiums glättet, während sich dieses noch in geschmolzenem Zustand befindet, einen sehr fest haftenden gleichmäßig dichten Überzug. **(D. R. P. 298 206.)**

Nach D. R. P. 265 248 überzieht man eiserne Bleche oder Drähte in der Weise mit Aluminium, daß man sie zuerst verzinkt oder verzinnt und während des Eintauchens in das Aluminiumbad zur Entfernung des Zink- bzw. des Zinnüberzuges mit Bürsten bearbeitet.

Zur Herstellung von Aluminiumüberzügen auf Metallen, z. B. auf Eisen, werden die Metallgegenstände nach D. R. P. 76 220 mit Teerlack überzogen, den man halb trocknen läßt und mit Aluminiumpulver eingestäubt; dann erhitzt man auf 300—350°. Es entsteht ein glatter, silberglänzender, abwaschbarer Überzug, der durch Aufbringen von keramischen Farben und nochmaliges Einbrennen weiter verziert werden kann.

Zur Erzeugung von Aluminiumschichten auf Eisenblechen überzieht man diese mit aluminiumhaltigen Lacken, brennt den Lack aus und walzt die Tafeln nun in schmelzflüssigen Metallbädern bzw. man arbeitet, wenn nur einseitiger Aluminiumbelag erfolgen soll, in der Weise, daß man einseitig lackiert, den Lack ausbrennt, die andere Blechseite mit Zinkchlorid, Salzsäure oder anderen zur Verzinnungs-, Verzinkungs- oder Verbleiungsvorbehandlung dienenden Agenzien behandelt und dann in geschmolzenem Zinn oder Blei walzt. Durch das schmelzflüssige Metallbad wird ein Ankleben des Aluminiums an den Walzen vermieden. **(D. R. P. 312 480.)**

Zur Herstellung von Überzügen auf Eisenblech belegt man diese nach dem evtl. so erfolgten Überziehen mit Aluminiumlack und nach Ausbrennen des Lackes mit Aluminium, das man mit Lötwasser behandelt und walzt das Ganze in feuerflüssigen Metallbädern zusammen. **(D. R. P. 310 137.)**

Ein als Calorisierung bezeichnetes Metallschutzverfahren für hohe Temperaturen, bei dem die Stücke in einer drehbaren Trommel, in der sich ein Gemisch befindet, das außer Tonerde und Salmiak auch feinverteiltes Aluminium enthält, unter starkem Erwärmen in rotierende Bewegung gebracht werden, wodurch die beiden miteinander in Berührung kommenden Metalle eine das Grundmetall vor Rostbildung schützende Legierung bilden, ist in **Metallarbeiter 1917, Nr. 7/8** beschrieben. So mit einer Schutzschicht überzogene Eisendrähte sollen als elektrisches Widerstandsmaterial 500 Stunden einer Temperatur von 800° widerstehen.

Nach **A. P. 1 378 052** taucht man Stahlblech, das mit Aluminium überzogen werden soll, zuerst in geschmolzenes Aluminiumalkalichlorid und dann in das geschmolzene Aluminium.

Über die Herstellung von Aluminiumdrähten mit Stahlkern für elektrische Leitungen durch Umwicklung des doppelt galvanisierten Stahldrahtkernes mit Aluminiumdrähten siehe **Z. d. Ver. D. Ing. 59, 886.**

145. Edelmetall- und Edelmetallegierungsüberzüge auf Eisen.

Zur Kontaktversilberung von Eisendraht verkupfert man die gut gereinigten Drähte zuerst durch Einlegen in stark verdünnte angesäuerte Kupfervitriollösung; hierauf werden sie in ein siedendes Bad einer filtrierten Lösung von Chlorsilber in Kochsalz eingelegt und mit Zink berührt. Das Erhitzen des Silberbades muß in einer Porzellanschale oder in einem gut glasierten gußeisernen Geschirr vorgenommen werden. **Elkington** hat die Beobachtung gemacht, daß, wenn einer solchen Versilberungsflüssigkeit, bestehend z. B. aus Kalium-Silbercyanid, einige Tropfen Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt werden, die Versilberung vollkommen glänzend ausfällt, während sie sonst matt und körnig erscheint. **(Elsners Chem.-Techn. Mitt. 1848/50, S. 117.)**

Eiserne Haken und Ösen, die versilbert werden sollen, beizt man zuerst durch Einhängen (Zinkkorb) in verdünnte Schwefelsäure, die sich in einem Kupferkessel befindet, wäscht die Ware ab und bringt sie in ein gleichteiliges Bad von Zinkvitriol, Kupfervitriol und Cyankalium, in dem sie mit Messing überzogen wird, geht dann in ein Bad von salpetersaurem Silber, Cyankalium und Glaubersalz und spült erschöpfend. (Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1868.)

Zum Versilbern von Gußeisen bringt man den Gegenstand nach R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1869, 15 in schwach mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 angeätztem Zustande in eine siedende Lösung von 15 g Silbernitrat, 30 g Cyankalium und 15 g Kochsalz in 2 l Wasser.

Zum Versilbern von Eisen und Stahl legt man die gereinigten Gegenstände nach E. P. 5750/81 in eine warme Lösung, die in 46 l Wasser 300 g Weinsäure, 60 g Chlorzink und 30 g in Natriumthiosulfat gelöstes Chlorsilber enthält. Oder man bestreicht das Eisen mit einem Brei, den

man aus einer Lösung von frisch gefälltem Chlorsilber in Natriumhyposulfit (1,1 : 10) mit 180 g Salmiakgeist und 800 g feiner Schlemmkreide erhält und reibt die Masse auf dem Metall trocken.

Über ein Versilberungsverfahren von Eisendraht in der Kälte siehe Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 1064. Vgl. **Fr. Toberer, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1867, 263.**

Zum Versilbern von Eisen behandelt man die Gegenstände (D. R. P. 107 248) nach sorgfältiger Reinigung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, dann mit einer Lösung von Natriumbicarbonat, läßt das amalgamierte Eisen einige Stunden in einer Lösung von Silbernitrat liegen, zieht es schnell durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und versilbert auf elektrolytischem Wege.

Zum Versilbern von Bessemer-Stahl amalgamiert man die mit heißer Lauge vorbehandelten Gegenstände nach einem Referat in **Edelmet.-Ind. 1912, 626** als Kathode in einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure, die man mit schwach salzsaurem Wasser verdünnt hat; als Anode verwendet man ein Platinblech oder ein Stück Gaskohle. Ein in diese Lösung zur Probe eingetauchter Kupferstreifen muß sich weiß überziehen. Der rasch amalgamierte Gegenstand wird dann gewaschen, in einer Silberlösung versilbert und auf Kohlenfeuer soweit erhitzt, bis er mit nassem Finger berührt, durch zischendes Verdampfen des Wassers genügend hohe Temperatur zeigt, worauf man ihn abkühlt, mit der Kratzbürste bearbeitet und poliert. Statt zu amalgamieren kann man den Gegenstand auch zuerst in einem Elektrolyten von reinem Zinn, 1 Tl. Weinstein und 8 Tl. kochendem Wasser durch Ansieden verzinnen.

Zur Silberplattierung kleiner Stahlgegenstände beizt man diese zuerst in einer kochenden Mischung gleicher Teile Wasser und konz. Salzsäure, spült in kochendem Wasser, behandelt in einem Säurebad, bestehend aus 60 g Schwefelsäure, 30 g Salpetersäure und 30 g Salzsäure in 22,5 l Wasser, spült in kochendem Wasser, bringt die Gegenstände in eine 120 g Natriumcyanid in 4,5 l Wasser enthaltende Lösung, hängt die gespülte Ware 30 Minuten in ein mit hoher Spannung arbeitendes Nickelbad aus 240 g Nickeldoppelsulfat, 120 g Nickelsulfat, 4 g Ammoniumsulfat nebst etwas Borsäure in 4,5 l Wasser, dann 3 Minuten in eine Lösung von 450 g Natriumcyanid und 30 g Silbercyanid in derselben Wassermenge, wobei man mit Stahlanoden arbeitet, geht dann weiter auf 25 Minuten in eine Lösung von 90 g Silbercyanid und 270 g Natriumcyanid in derselben Wassermenge, die mit Silberanoden arbeitet und oxydiert schließlich heiß in einer Lösung von 90 g Schwefelleber in etwa 4 l Wasser. In ähnlicher Weise wie oben beschrieben reinigt **E. J. Beaudry** Stahlgegenstände mit Messingstiel und hängt sie dann 35 Minuten in ein mit 6 Volt Spannung arbeitendes Nickelbad und zum Schluß während 20 Minuten in einen 4,5 l Wasser 75 g Silbernitrat und 360 g Natriumcyanid enthaltenden Elektrolyten, der ebenfalls bei hoher Spannung mit Stahlanoden arbeitet. **(Zentralbl. 1919, II, 61.)**

Zur Erhöhung der Festigkeit des Silberüberzuges auf Eßbestecken aus Stahl oder Neusilber, überzieht man die Gegenstände nach Chem.-Ztg. 1880, 522 zuerst auf galvanischem Wege mit Nickel, taucht sie dann in eine Kupferlösung und versilbert schließlich auf galvanischem Wege.

Um Stahl oder andere Metalle mit einer schwer oxydierbaren Legierung zu überziehen, taucht man den Gegenstand, der vorher in einer schwachen Säure gebeizt, dann gewaschen und getrocknet wurde, nach D. R. P. 16 348 in eine flüssige Legierung aus 90 Tl. Zinn, 9 Tl. Blei und 1 Tl. Silber, kühlt in kaltem Wasser ab und poliert. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren überzieht man noch mit einem Amalgam von 60 Tl. Quecksilber, 39 Tl. Zinn und 1 Tl. Silber, worauf evtl. noch galvanisch versilbert oder vergoldet werden kann.

Ein besonderes Verfahren des Versilberns von Eisen und Stahl (Pyroplattierung) von J. Baynes-Thompson ist auszugsweise in Dingl. Journ. 205, 528 u. 206, 124 beschrieben. Nach diesem Verfahren wird das gereinigte Eisenstück zur Herstellung eines dünnen Quecksilberüberzuges zunächst mit einer verdünnten Lösung eines Quecksilbersalzes überstrichen, um die Luft abzuhalten und dann in geeigneten Bädern mit der nötigen Menge des Überzugmetalles versehen, worauf die trockenen Gegenstände in einem einfachen Brennofen eingebrannt werden.

Um Eisen mit Silber oder dessen Legierungen zu überziehen, taucht man das Eisen, um es vorher zu amalgamieren, in eine 95° warme Mischung, bestehend aus: 12 Tl. Quecksilber, 1 Tl. Zink, 2 Tl. Eisenvitriol, 2 Tl. Salzsäure, 12 Tl. Wasser, und senkt den amalgamierten Eisengegenstand in das geschmolzene Silber. **(Elsners Chem. Techn. Mitt. 1853, 125.)**

Zum Plattieren von Stahlblechen mit Silber werden sie zunächst mit einem Kupferniederschlag versehen, der evtl. durch Anpressen eines dünnen Kupferbleches noch verstärkt wird, und auch einen dünnen, galvanischen Überzug aus Zink oder Zinn erhalten kann. Auf die Kupferschicht wird ein Silberblech aufgelegt und das Ganze rotglühend einem starken Druck ausgesetzt. (D. R. P. 106 452.)

Zur Herstellung versilberter Drähte überzieht man eine Stahlstange vor dem Walzen und Ziehen galvanisch mit Kupfer, Zinn oder Zink und reibt diesen Überzug mit einer Verbindung von Silbercyanid und Brechweinstein ab, um das Kupfer leicht zu versilbern. Dann umwickelt man die Stange mit dünnen Silberblättchen, umhüllt sie zum Schutz gegen zu große Hitze mit Hanfschnüren und bringt sie in geheizte Röhren, ohne jedoch mit dem Drahte die Rohrwandungen zu berühren. Dann werden die Stangen geglättet, nochmals erhitzt, gewalzt und gezogen. (D. R. P. 104 159.)

Um Stahl dauerhaft zu vergolden, bereitet man nach **Grattan, Dingl. Journ. 160, 78** eine Lösung von Schwefelcyangold, indem man eine Auflösung von Cyangold mit Schwefelcyankalium versetzt und taucht den zu vergoldenden Stahl mit einem Stückchen Zink verbunden in die Flüssigkeit. Die entstehende Goldschicht hat nach einiger Zeit die hinreichende Dicke und soll sich nur durch Abschaben oder Abfeilen wieder entfernen lassen.

Nach **G. Haseltine, Ber. d. d. chem Ges. 1871, 682** vergoldet man Eisen und Stahl durch Eintauchen der Gegenstände als Kathode in eine Cyankaliumlösung, in der als Anode ein Stück Gold befestigt wird. Vgl. **Thompson, D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 17.**

Einfache Elektrolyten zur Versilberung bzw. Vergoldung von Gußeisen, das etwa 1,2% Nickel und 0,05% Mangan enthält, setzen sich nach **S. L. Delalot, D. Ind.-Ztg. 1874, 208** zusammen aus 100 Tl. Wasser, $\frac{1}{3}$ Tl. Silbernitrat oder Chlorsilber, 2 Tl. Natriumbicarbonat und $\frac{3}{8}$ Tl. Cyankalium bzw. 100 Tl. Wasser, $\frac{1}{64}$ Tl. Goldchlorid, $4\frac{1}{2}$ Tl. Natriumbicarbonat, $1\frac{1}{2}$ Tl. Natriumpyrophosphat und $\frac{1}{16}$ Tl. Cyankalium. Das Eisen wird zur Vorbereitung für den gavanischen Prozeß einfach in Wasser getaucht, das 1% gelöschten Kalk enthält.

Nach **P. Weißkopf** eignet sich das Glanzgold der Porzellanfabrikation auch zum Vergolden von eisernen Gegenständen, die man, wie Verfasser in **Dingl. Journ. 186, 242** beschreibt, zunächst mit einer Lösung von Borax in Gummiwasser gleichmäßig bestreicht, um nach dem völligen Trocknen das Glanzgold dünn und gleichmäßig aufzutragen und den Gegenstand nun über einer Spiritusflamme gelinde zu erwärmen, bis sich ein bläulicher Goldglanz zeigt. Man erhitzt dann etwas stärker, läßt erkalten, wiederholt die Behandlung noch zwei- bis dreimal und erhitzt schließlich bis zur beginnenden Rotglut. Man kann die Stahlgegenstände auch nach dem Einbrennen des Goldes, allerdings auf Kosten seines Glanzes, in Wasser härten.

Zur echten Vergoldung oxydierter Stahlwaren verwendet man nach **D. R. P. 56 778** die Legierungen von Gold und Silber, die unter dem Namen Gelb-, Rot- und Grüngold (13 Tl. Gold und 1—4 Tl. Silber) bekannt sind und denen man $\frac{1}{15}$ bzw. $\frac{1}{8}$ bzw. 1 Tl. eines Flußmittels beimischt, das aus 100 Tl. Mennige und 40 Tl. Borax besteht. Diese Mischungen werden mit venetianischem Terpentin fein verrieben, getrocknet und mittels eines in Lavendelöl getauchten Pinsels auf die Stahlwaren aufgetragen. Dann trocknet man die Stellen über einer Weingeistflamme und brennt in einer Gasflamme ein.

Nach **W. Kirchmann, Dingl. Journ. 206, 419** kann man Eisen auf einfachste Weise dauerhaft vergolden, wenn man den Gegenstand zuerst mit Natriumamalgam abreibt und die verquickte Oberfläche mit einer konzentrierten Goldchloridlösung überstreicht, um sodann das Quecksilber vor der Lampe oder auf dem Herde zu verjagen. Die gleichmäßige Goldschicht wird nachträglich poliert. Auf ähnlichem Wege kann man Eisen auch mit Silber oder Platin überziehen.

Nach **E. Dode, D. Ind.-Ztg. 1877, 158** versieht man Eisen, um es zu platinieren, zunächst mit einem aus Blei und Kupfer bestehenden Überzug, den man dadurch erhält, daß man 22 Tl. borsaures Blei und $4\frac{1}{2}$ Tl. Kupfersulfat mit Terpentinöl verrührt, die Masse mit einer Bürste aufträgt und auf dem Gegenstand einbrennt; dann mischt man 10 Tl. Platinchlorid, 20 Tl. Bleiborat, 11 Tl. Mennige, etwas Lavendelöl und 50 Tl. Amylalkohol, bringt diese Paste auf den vorbereiteten Körper auf, läßt an der Luft trocknen und erhitzt auf mäßige Temperatur.

Zur Herstellung schützender Schichten auf Eisen-, Stahl- oder Kupfergegenständen überzieht man die Stücke durch Eintauchen mit einem aus Bleiborat, Platinchlorid und Ammoniak erhaltenen Präparat und brennt den Überzug in einer hoch erhitzten Muffel oder über der direkten Flamme ein. **(Daumesmil, Dingl. Journ. 237, 302.)**

146. Literatur und Allgemeines über Eisenlacke und nichtmetallische Rostschutzschichten.

Foerster, M., Neue Anstrichfarben für Eisenkonstruktionen. 1912. — Spennrath, J., Untersuchung der gebräuchlichen Eisenanstriche. Berlin 1895. — Kröhnke, O., Über Schutzanstriche eiserner Röhren. I. Die mechanische und physikalische Prüfung der Anstriche. II. Das Verhalten der Anstriche gegen chemische Einwirkungen. Leipzig 1912.

Alles Wissenwerte über die Frage des Eisenrostes und die Herstellung der Schutzanstriche und Schutzüberzüge nach dem Stande der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts enthält eine Arbeit von **J. Treumann** in **Z. d. Architekt.- u. Ing.-Ver. zu Hannover 1879, Heft 3.** Vgl. auch **Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. 1881, 233.**

Eine umfassende Arbeit über die verschiedenartigsten rostschützenden Überzüge auf Gußeisen, die das ganze Material der damaligen Zeit enthält (Anstrich, Bemalung, Metallschichten, Glas- oder Emailüberzug) veröffentlichte **E. F. Dürre** in einer Artikelserie der **D. Ind.-Ztg. 1877,** beginnend **Seite 5.**

Die vorbereitenden Arbeiten zum Galvanisieren, Färben, Emaillieren, Polieren und Gravieren des Gußeisens sind in **Metall 1917, 52** beschrieben.

Die sog. elektro-metallische Bronzierung, ein höchst kompliziertes Rostschutzanstrichverfahren von **Oudry** ist in **Chem.-techn. Repert. 1865, 1. Halbj., S. 67** beschrieben.

Rostschutzmittel der verschiedensten Art wurden von **F. Ulzer, Mitt. d. techn. Gew.-Mus. Wien 1905, 232** untersucht. Die Untersuchungsresultate wurden in Tabellenform niedergelegt

Eine eingehende, mit zahlreichen Untersuchungsergebnissen ausgestattete Arbeit über Rostschutzfarben veröffentlicht **Andés** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 25.**

Über Rostschutzfarben siehe auch **Farbe und Lack 1912, Nr. 3** u. **Nr. 6** und **Elektrochem. Zeitschr. 1915, 93.**

Über die verschiedenen Verfahren des Rostschutzes (Eisenoxyduloxyd- bzw. Eisenphosphatschichten) nach **Bower, Barff, Gaßner, Bradley, Bontempi** und **Coslett** siehe das Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1914, 258.**

In **Seifens.-Ztg. 41, 902** empfiehlt **O. Ward** die nach neueren Verfahren hergestellten Rostschutzmittel verschiedener Firmen.

Über das Handelsprodukt „Antioxyd" als Rostschutzmittel siehe **Z. f. Dampfk.-Betr. 38, 435.**

Zwischen der Eisenmetallisierung und -emaillierung stehen die Methoden des Rostschutzes und der Oberflächenverzierung durch Lackierung, Anstrich und Aufbringung von Oxyd- und Metalloidschichten. Der rostschützende Eisenanstrich wird am häufigsten angewandt, er ist billig, leicht ausführbar und bietet bei richtiger Ausführung genügenden Rostschutz; allerdings nicht in so hohem Maße wie die Metallisierung und Emaillierung, denen er jedoch in manchen Eigenschaften überlegen ist. So gewährt z. B. eine festhaftende Lackschicht im Falle der Abwesenheit metallischer Zusatzstoffe den Vorteil elektrischer Indifferenz und sie übertrifft auch die Emailschichten durch ihre Zähigkeit und Beständigkeit gegen Schlag oder Stoß. Die Art des Lackes oder der Anstrichmasse ist verschieden, je nachdem, ob der eiserne Gegenstand der Luft, dem Wasser (und zwar süßem oder Meerwasser), Einwirkungen von Salzlösungen, Säuren, Industriegasen oder sonstigen chemischen Einflüssen ausgesetzt ist, je nachdem also welchen Wirkungen der Überzug standhalten muß. So hat sich z. B. ergeben, daß ein guter Leinölfirnis mit einem möglichst indifferenten Farbkörper am widerstandsfähigsten gegen die Atmosphärilien ist, während Ölfarben zu Anstrichen unter Wasser nicht geeignet sind, da sie leicht zerstört werden, haltbar sind hier nur Lösungen von Harzen in flüchtigen Lösungsmitteln, die wiederum an der Luft ganz ungeeignet sind. — Zur Rostverhütung für kurze Zeit, etwa während des Transportes oder in den Pausen eines Bearbeitungsvorganges, fettet man das Eisen oder graphitiert es.

Der Farbenaufwand ist bei Gußeisen am größten, bei Flußeisen am kleinsten, infolge der rauhen Oberfläche des Gußeisens.

Eine besondere Art der Oberflächenbehandlung des Eisens ist das Brünieren oder überhaupt die Erzeugung festhaftender Oxyd- oder Metalloidschichten, die, ebenso wie Kohlen- oder Graphitüberzüge, besonders wenn sie auf heißem Wege gebildet werden, hervorragend rostverhindernd wirken. Diese eingebrannten Schichten bieten für Spezialzwecke denselben, wenn nicht höheren, Rostschutz wie die Email- oder Zinküberzüge.

Die Rostschutzfarben bestehen im allgemeinen aus einem erhärtenden oder trocknenden Bindemittel und einem chemisch wirksamen oder indifferenten Farbpigment, das, wenn es metallischer Natur ist, elektropositiver sein muß als das Eisen. Die Form des festen Zusatzes ist nach **Metall 1917, 122** gleichgültig und die besonders empfohlenen krystallinischen Eisenrostschutzfarben sind daher den amorphe Farbkörper enthaltenden Anstrichmassen in keiner Weise überlegen, weder in bezug auf Rostschutz noch hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegen Sonnenwärme. Vgl. **K. Micksch, Seifens.-Ztg. 1917, 511.**

Die Rostschutzfarben sollen leicht, dünn und gleichmäßig aufstreichbar sein, sie sollen gut decken, an der Luft schnell trocknen und einen Überzug liefern, der an der Eisenoberfläche fest haftet, gegen Witterungseinflüsse, Wasserdämpfe, Hitze und Kälte widerstandsfähig sein und besonders unter dem Einflusse von Säuredämpfen und sauren Rauchgasen keine Veränderung erleiden. Es ist zweckmäßig, die Ölfarben- oder Teeranstriche mit einer dünnflüssigen Lösung zu überziehen, deren Rückstand die Farbschichtporen ausfüllt, um einen völligen Abschluß der Eisenoberfläche gegen die Kohlensäure der Luft zu bewirken. (Vgl. **R. Nübling, J. f. Gasbel. 1912, 430,** ferner **J. Sebelien, Chem.-Ztg. 1906, 56.)**

Ohne Rücksicht auf die Theorie über die Korrosion von Eisen und Stahl (die Kohlensäure-, Peroxyd- und elektrolytische Theorie) gilt, daß nur jener rostschützende Überzug Wert hat, der für Gase und Feuchtigkeit möglichst wenig durchlässig ist, und da eine solche völlige Abdichtung praktisch auf Dauer nicht erzielbar ist, können Rostschutzanstriche auch immer nur eine vorübergehende Wirkung haben. (**M. A. Dubois,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 6.)**

Über die Entstehung des Rostes unter Schutzanstrichen siehe die Arbeiten von **E. Liebreich** und **F. Spitzer** in **Z. f. Elektrochem. 1913, 295;** vgl. ebd. **1912, 94** u. **233.** Allgemein gilt, daß bei günstigen äußeren Bedingungen des Rostens die Rostschutzfähigkeit der Farbe, bei ungünstigen Bedingungen, unter denen das Rosten an sich also nicht leicht erfolgt, ihre Haltbarkeit ausschlaggebend für ihre Brauchbarkeit ist.

Über die zu bejahende Frage, ob Anstriche rostfördernd wirken können, siehe **E. Liebreich, Chem.-Ztg. 1912, 1077.** Vgl. **Friedmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1192.**

147. Allgemeines über Öl-(Leinöl-)Pigmentrostschutzfarben.

Über die Beschaffenheit des Leinölfirnisses für die zum Schutz des Eisens gegen Rost verwendeten Ölfarbenanstriche, siehe **Wiederholds** ausführliche Angaben in **Industrieblättern 1875, 225.**

Vgl. auch Bd. III des vorliegenden Werkes: Abschnitt Leinöl, Lacke usw.

Aus Versuchen, die **M. Toch** mit einem leicht rostenden Material während 17 Monaten ausführte, geht hervor, daß die rohen und gereinigten, trocknenden und halbtrocknenden vegetabilischen Öle auch bei einem Zusatz von 10% Trockenmittel, ferner die flüchtigen Farbenverdünnungsmittel, die flüssigen Paraffinöle sowie die Celluloidlösungen als Rostschutzmittel gar keinen Wert haben. Besser sind Firnisse aus geblasenem Leinöl und Holzöl allein oder mit Kopal und auch die Überzüge von gekochten Ölen zusammen mit festem Paraffin übten einen gewissen Rostschutz aus. Am wenigsten angegriffen waren die mit hocherhitzten Leinölfirnissen oder chinesischem Holzöl bestrichenen Platten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 587** und **29, 310.**)

Nach **C. v. Kreibig** muß man von den rostverhütenden Anstrichen fordern, daß während der Erzeugung des Firnisses die Verseifung und damit die Glycerinbildung nach Möglichkeit zurück gedrängt wird, daß der Anstrich möglichst schnell bis zur Wasserundurchlässigkeit trocknet, und daß schließlich in der entsprechend dicken und elastischen Farbhaut, die während des fortlaufenden Oxydationsprozesses frei werdende Kohlensäure sofort neutralisiert wird. Diese Kohlensäure soll in erster Linie aus jenem freiwerdenden Glycerin entstehen und kann durch einen Zusatz von ölsaurem Kalk zum Firnis neutralisiert werden, ebenso wie dieser verhindert, daß aus den vorhandenen Metalloxyden Glycerate entstehen. **(Farbenztg. 17, 1766.)** — Vgl. die Gegenansicht **Mühles,** der die Anwendung des ölsauren Kalkes wegen seiner Zersetzlichkeit in feuchter Atmosphäre ablehnt. Ebenso ist vor der Verwendung von rohem Teer als Rostverhütungsmittel zu warnen. Ölfarbenanstriche, die aus bestem Material bereitet sind, bilden vorläufig die besten Rostschutzanstriche. **(Farbenztg. 17, 1883.)**

Auch **O. Meißl** stellte fest, daß die Mennige für Eisenanstriche unentbehrlich ist, da sie nicht nur den einzigen Farbstoff darstellt, der sich in Leinöl löst, und in alle Poren des Eisens eindringt, ohne vom Wasser nachteilig beeinflußt zu werden, sondern auch deshalb, weil man die Farbe auf leicht angerostete Flächen auftragen kann, weil sie den härtesten Grundanstrich bildet und eine Farbhaut liefert, die für Luft völlig undurchdringlich ist. Aus diesen Gründen müssen bleifreie Mennigeersatzstoffe, die als Englischrot, Italienischrot oder als andere Eisenoxydfarben oder unter Phantasienamen im Handel sind (Aminium, Minol, Grundin) stets minderwertig sein. Auch den Mennigeersatz - Ölfarben, die nur den Farbton mit den Mennigefarben gemeinsam haben, im übrigen aber aus Teerfarblacken oder Pigmentteerfarben bestehen, kommt natürlich die rostschützende Eigenschaft, die Mennigeölfarbe in hohem Maße besitzt, nicht zu; sie wirken als Eisenanstrich nicht besser wie jede andere Ölfarbe. **(Farbenztg. 20, 598.)**

Nach anderen Anschauungen bilden dagegen die oben genannten, von allen Beimischungen freien Eisenoxydrotfarben, neben dem Graphit, wegen ihrer Kornfeinheit, Deck- und Trockenfähigkeit die idealsten farbigen Schutzanstriche, die sich besonders für Eisen eignen, da sie die Festigkeit des mit ihnen zur Anwendung gelangenden gekochten Leinöles wesentlich erhöhen und vollkommen unempfindlich sind gegen Schwefelwasserstoff, verdünnte Säuren und Alkalien, saure und alkalische Gase, Witterungseinflüsse und Sonnenlicht. **(G. Zerr, Farbenztg. 1917, 1012 u. 1034.)**

Der Eisenmennige- (Eisenoxyd und Tonerde) Leinölanstrich als Rostschutzmittel wurde zuerst von **J. Stinde (Dingl. Journ. 182, 346)** empfohlen.

Der Farbkörper der betreffenden Rostschutz-Ölfarbe soll übrigens auf die Haltbarkeit des Anstriches nur recht geringen Einfluß ausüben, es ist ausschließlich die Ölschicht, die, wenn sie genügend elastisch ist, den Schutz bewirkt. Gußeiserne, tief in der Erde liegende Röhren bedürfen z. B. gar keines Überzuges, da sie sich allmählich mit einer undurchdringlichen Schicht von kieselsaurem und kohlensaurem Eisen überziehen, ein Öl- oder Asphaltanstrich ist aber immerhin von Vorteil, weil die Verwachsung der Schicht mit dem Eisen dann eine innigere ist.

H. Schwarz weist im **Bresl. Gew.-Bl. 1864, 12,** darauf hin, daß Eisen unter einem Mennige- und Bleiweißanstrich, besonders im Meerwasser zum Rosten neigt, da das entstehende metallische Blei mit dem Eisen eine galvanische Kette bildet, so daß letzteres als Rost in Lösung geht. Er schlägt schon vor, den Schutzanstrichfarben, wie neuerdings wieder „entdeckt" wurde, Zinkstaub zuzusetzen, da dieser leichter oxydierbar ist und das Eisen schützt. Ebenso stellte **Jouvin, Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 827,** fest, daß mit Mennige überstrichene Eisenteile durch Meerwasser viel stärker angegriffen werden, als freie Eisenteile.

Andrerseits fand **Andés, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 26,** auf Grund genauer Versuche, deren Resultat im Original tabellarisch angeordnet ist, daß in fließendem Wasser nur der Bleimennigeanstrich im Gegensatz zu allen Ölfarbenanstrichen den Einwirkungen des Wassers widersteht, wobei einzelne Farben, die auf diese Grundierung aufgestrichen wurden, sich als geeignet erwiesen, die Widerstandsfähigkeit des Eisens zu erhöhen. Verf. hat auch Salzwasserproben ausgeführt und die Ergebnisse seiner Untersuchungen in Tabellenform niedergelegt. Vgl. **E. Liebreich** und **F. Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, 94,** dagegen **K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, 233.**

Nach **Hillig,** Technische Anstriche, erhält man mit den verschiedenen Rostschutzfarben (z. B. mit dem Leinöl- oder Mennigeanstrich), häufig die sich scheinbar widersprechenden Resultate, da die Bedingungen, unter denen sie auftrocknen und denen sie ausgesetzt sind, so vielfach wechseln können, daß die Haltbarkeit dieser Anstriche in einem Fall sehr gering, in manchen Fällen jedoch außerordentlich groß ist. Der Leinölanstrich bietet jedenfalls gegenüber anderen Rostschutzmitteln den Vorteil, daß er durch die geringe, auf dem Eisen verbliebene Rostschicht verseift wird und die entstehende Seife die nachträglich zutretenden Säuren neutralisiert. Das Leinöl wäre daher ein ideales Rostschutzmittel, wenn die Leinöldecke absolut undurchlässig wäre. Da dies nicht

der Fall ist, trachtet man sie durch Hinzufügung anderer Stoffe (Paraffin, Ceresin) zu verdichten und gegen Oxydation widerstandsfähiger zu machen. Vor allem wählt man die Pigmente so, daß sie sehr viel Öl aufnehmen und es langsam oder gar nicht oxydieren. Ein sehr gutes Gemenge erhält man z. B. aus dem durch Oxydation schon veränderten, schwer oxydablen Standöl mit Glimmer oder Graphit als Pigment.

Es sei hervorgehoben, daß Ölfarbenanstriche auf Eisen nach L. E. Andés, Chem. Rev. 1912, 245, ihre Empfindlichkeit gegen Wasser vollständig verlieren, wenn man sie vorher etwa 3 Tage bei 90° im Ofen eintrocknen läßt, so daß diese Ölfarbenanstriche als wirksames Rostschutzmittel für Eisen unter Wasser dienen können.

In den drei Materialien Mennige, Graphit und Bleiweiß mit Leinöl als Bindemittel besitzen wir jedenfalls unübertreffbare Eisenschutzmittel, die in wechselseitiger Mischung oder allein aufgetragen, allen Schutz für Eisenkonstruktionen bieten, den man mit Hilfe der Eisenrostschutzanstriche überhaupt erhalten kann. Allerdings vollziehen sich beim Trocknen der Ölfarbenanstriche, Lack- und Firnisüberzüge chemische Umsetzungen. Die anfangs elastische Schicht wird allmählich immer härter und spröder, blättert dann leicht ab und wird durch mechanische Einflüsse abgeschabt. Aus diesem Grunde sind diese Rostschutzmittel nicht allzu dauerhaft und müssen von Zeit zu Zeit erneuert werden.

148. Leinöl-Rostschutzfarbenbeispiele. Zusätze. Mennigeersatz.

Über Herstellung und Eigenschaften der Bleimennige- und Eisenoxyd-Rostschutzfarben siehe Farbe und Lack 1912, 321, vgl. auch S. 281: Grundierung von Eisen zur nachfolgenden Aufbringung von Anstrichen.

Zum Grundieren, das heißt als erster Anstrich des Eisens, auf den dann die Deckfarbe aufgetragen wird, wird Bleimennige (Pb_3O_4) oder auch Graphit, Eisenoxyd (Eisenmennige) mit Leinöl verwendet. Auch nur ein dünner Überzug mit Leinölfirnis kann als Grundierung dienen. Stets ist es jedoch unumgänglich nötig, daß die betreffende Mischung gute Trockenfähigkeit besitzt und in dünnflüssiger Form sparsam aufgetragen wird. Siehe auch **E. Wiederhold, Ind.-Bl. 1875, 171.**

Nachdem die Grundierung vollkommen getrocknet ist wird ein- oder mehrmals, je nachdem wie stark die Farbe „deckt", mit Deckfarbe gestrichen. Die Farbe muß möglichst gleichmäßig angerieben und dünn aufgetragen werden.

Ein vielen Anforderungen genügender Rostschutz wird nach **Hillig** erzielt, wenn man das Eisen zunächst von dem oberflächlich sitzenden Rost evtl. mit Hilfe von Erdöl befreit, mit reinem Leinölfirnis sehr mager überstreicht, trocknen läßt, evtl. schleift, mit Glaserkitt spachtelt und die trockene, nicht der Sonnenhitze ausgesetzte Oberfläche nunmehr mit einem entsprechend gefärbten Leinölfirnis ohne Zusatz von Terpentinöl oder irgendeinem Trockenmittel überstreicht.

Nach **Dingl. Journ. 185, 403** wird das Fortschreiten des Rostens am einfachsten dadurch **verhindert, daß man die leicht angerosteten Eisenteile, die sich im Freien befinden, zweckmäßig bei warmem und sonnigem Wetter mit rohem Leinsamenöl bestreicht und die Gegenstände dann erhitzt. Die Verbindung des Rostes mit der geringen Ölmenge bildet dann eine vollständig schützende bronzeartig gefärbte Oberfläche. Wenn die Art der Eisenteile eine hohe Erhitzung unmöglich macht, so überstreicht man sie zuerst mit einer schwachsauren Eisenchloridlösung, wäscht mit heißem Wasser oberflächlich ab, trocknet und reibt mit Leinsamenöl oder Wachs ein.**

Zur Herstellung einer Schutzschicht im Innern von Wasserleitungsröhren gießt man in die Rohre leichtflüssigen Leinöllack ein und bläst dann hocherhitzte Luft durch das Rohr, um das Zusammenfließen des Lackes zu verhindern und einen gleichmäßigen, festhaftenden Überzug zu erzeugen. **(D. R. P. 175 631.)**

Als Innenanstrich für eiserne Wasserbehälter verwendet man nach Techn. Rundsch. 1913, 222 eine Grundierungsmasse von reinem Leinölfirnis oder einer metallfreien Graphitfarbe oder auch eine alkoholische Schellacklösung und deckt nachträglich mit einem Emaillackanstrich, der der Hauptsache nach aus reinem Zinkweiß und Standöl mit Hartharzen, Metallresinaten, etwas chinesischem Holzöl und wenig Terpentinöl besteht. Mennige wird, um eine die Festigkeit des Anstriches beeinträchtigende galvanische Wechselwirkung zwischen Eisen und Blei zu verhindern, besser nicht verwendet. Vgl. F. Volger, Journ. f. Gasbeleucht. 1912, 18.

Als Schutz für Wellblech kommt nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 318** ebenfalls nur ein Ölfarbenanstrich in Frage. Man grundiert zweckmäßig mit Lithopon und überstreicht mit Zinkweißfarbe, da Bleiweißfarbe auf dem Zinkblech oder verzinktem Blech nicht so gut haftet wie Lithopon. Erste Bedingung ist natürlich völlige Rostfreiheit der zu bestreichenden Flächen.

Eine gegen den Einfluß von Meerwasser, alkalischen Lösungen oder Luft widerstandsfähige Anstrichfarbe, die sich besonders als Rostschutzmittel für Schiffbau oder Eisenbrücken eignet, bereitet man aus einer Ölfarbe mit Bleiborat als Grundlage. **(D. R. P. 223 754.)**

Nach D. R. P. 76 648 wird ein Rostschutzanstrich hergestellt aus Leinöl, Firnis oder Harz unter Zusatz von 10% Leinölsäure mit Kupferoxyd oder direkt unter Zusatz von leinölsaurem Kupfer. Letzteres erhält man aus 2 Mol. Leinölseife mit 1 Mol. Kupfersalz; die abgeschiedene fettige Masse wird mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die ölige oder harzige Kupferlösung wird dann filtriert und mit Leinöl auf einen beliebigen Kupfergehalt, bzw. auf einen bestimmten Gehalt an freier trocknender Ölsäure eingestellt.

Zum Aufhellen der rostschützenden Graphitanstrichmassen verwendet man nach **Farbe und Lack 1912, 222** mit Erfolg je nach der gewünschten Tönung Bleiweiß oder Lithopon oder reines Zinkweiß. Letzteres dürfte seiner geringen Haltbarkeit wegen wenig zu empfehlen sein, während sich Bleiweiß in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre verfärbt.

Ein rostschützender Eisenanstrich, der zugleich die Wärme schlecht leitet, besteht nach **Ö. P. v. 5. Febr. 1881,** aus einer Ölfarbe, die mit einer kieselsäurereichen Tonerdeverbindung angesetzt wird. Der halb trockene Überzug wird dann mit einem Gemisch von feingepulvertem Kork und derselben Farbe überstrichen.

Zur Herstellung von Mennigefarbe vermischt man nach **D. R. P. 102 360** 13,5 Tl. Mennige, 3,5 Tl. Leinöl, 0,2 Tl. Ceresin und 0,2 Tl. Bernsteinlack und erhält so eine geschmeidige Masse, die keinen festen Bodensatz bildet, einen elastischen Anstrich liefert und sich besonders als Anstrich und Schutzmittel für Eisenkonstruktionen eignet. Man kann den durch Mennige-Anstriche erzielten Rostschutz wesentlich erhöhen, wenn man den Anstrich nach **Farbe und Lack 1912, 105,** auf neues, noch die Hammerschlagschicht tragendes Eisen aufbringt, während er auf gefeilten und geschnittenen Eisenflächen ebenso schnell abblättert wie auf rostigen Flächen.

Unter Mennigeersatz, der natürlich mit Mennige nur die Farbe gemeinschaftlich hat, versteht man nach **Farbe und Lack 1912, 402,** irgend einen orangeroten Teerfarbstofflack (z. B. Litholrot GG), den man mit der 5—6fachen Menge Schwerspat vermahlt. Zur Erhöhung der Deckkraft setzt man evtl. einen bestimmten Prozentsatz Bleimennige zu.

Nach einem Referat im **Chem.-Ztg. Rep. 1908, 159** ist „Grisol“ eine Mischung von Aluminiumsilikat und Zinkoxyd in einem Manganfirnis und soll die giftige Mennige, die bisher in den Eisenrostschutzmitteln unentbehrlich war, in befriedigender Weise ersetzen.

Nach **F. P. 468 598** wird Leinölfirnis zur Herstellung einer wetterbeständigen Anstrichfarbe mit Zinkstaub verknetet, die Masse mit Salzsäure zerrieben und die wässerige Flüssigkeit abgegossen. Den Rückstand vermischt man mit Leinölfirnis und verdünnt mit Terpentin.

Schon im **Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 1333,** wird von **W. Liecke** auf die rostschützenden Eigenschaften des Zinkstaubes hingewiesen. Man überstreicht die Gegenstände nach diesen Angaben mit einem Gemenge von 1 Tl. Zinkstaub und 2 Tl. Ölfirnis oder besser noch mit einem Gemenge von 1 Tl. Zinkoxyd mit 2 Tl. kieselsaurem Natron.

Als Rostschutzmittel für Gießerei-Kernstützen mischt man bekannte Rostschutzmittel, z. B. mit Leinölfirnis versetzte Harz-Terpentinöllösung, mit Aluminiumpulver. **(D. R. P. 344 755.)**

Als Ersatz für die giftige Mennige soll sich nach **D. R. P. 239 340** ein Eisenanstrich eignen, der aus 15 Tl. Koks, 30 Tl. Zinkblende, 15 Tl. Pompejanerrot und 40 Tl. Leinölfirnis besteht. Der Anstrich ist beständig gegen Hitze und die Einflüsse der Atmosphäre, ebenso gegen starke Säuren und Alkalien, und seine festen Bestandteile scheiden sich nur schwer von dem öligen Bindemittel.

Über Herstellung und Anwendung der als Surrogat für Bleimennige dienenden Eisenmennige als Anstrichfarbe (Adlerrot) siehe **Schlör** und **Leroux** in **Dingl. Journ. 189, 182.** Ein Gemenge von 1 Tl. Eisenmennige mit 1,25 Tl. Leinölfirnis und etwas Sikkativ eignet sich besonders als Anstrichfarbe für Holz, Stein und Eisen. Durch Zusatz von Teer erhält der Anstrich, der außerordentlich stark deckend ist, auch konservierende Eigenschaften. Er darf natürlich erst nach völliger Trocknung der Einwirkung von Wasser ausgesetzt werden.

Die Panzerschuppenfarben, die zur Herstellung von rostschützenden Eisenanstrichen dienen, bestehen nach **Farbe und Lack 1912, 393** aus 88,65% Eisenoxyd, 5,4% Kieselsäure und geringen Mengen von Kalk, Magnesia usw. Als Bindemittel dient der nach **D. R. P. 56 392** hergestellte ozonisierte Firnis oder das in **D. R. P. 245 634** geschützte Bindemittel.

Eine blauschwarze Eisenschutzanstrichfarbe erhält man nach **Carulla** und **Wülfing, Metallurgie 1907, 720** durch Fällen der beim Beizen von Eisen mit Salzsäure erhaltenen Eisenchlorürlösung mit Ammoniak.

Über Herstellung einer Eisenrostschutzfarbe aus Leinöl, Kopal, Terpentinöl, Kobaltsalz und magnetischem Eisenoxyd siehe **E. P. 24 391/1912.**

Das zum Anrühren mit Eisenmennige bestimmte Leinöl wird unter Zusatz von Bleiglätte bis zum spez. Gewicht von mindestens 0,939 eingedickt, wodurch das Glycerin entfernt wird, dessen Zersetzungsprodukte störend wirken würden. Ferner ist es nötig die Rostanstrichfarbe ohne Terpentinöl anzurühren, da die Schichten sonst dünner sind als die mit reinem Leinöl angemachten Farben und noch dünner werden, da das Terpentinöl verdunstet. Anwesenheit von harzsaurem Mangan im Leinöl wirkt ebenfalls schädlich, da es das Rissigwerden der trocknenden Haut begünstigt. Die Eisenmennige kann durch ungriffiges Graphitpulver mit mindestens 55% Kohlenstoff oder auch in Ländern, in denen Bleifarben zulässig sind, durch echte Mennige ersetzt werden; schlecht bewährt haben sich Zinkoxyd oder Zinksulfid, letzteres auch in Form von Lithopon, vermutlich da letzteres sich allmählich zu Sulfat oxydiert. **(Camermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2076.)**

Über Herstellung von Anstrichfarben für Metallgegenstände mittels der Superoxyde von Cer, Didym und Lanthan unter Zusatz von Leinölfirnis und indifferenten oder färbenden Körpern siehe D. R. P. 93 854.

Zur Herstellung rostschützender Produkte erhitzt man ein Gemenge von Leinöl und Harz auf 170—200° und trägt bei dieser Temperatur so lange Schwefel in kleinen Mengen ein, bis die Masse elastische zähe Fäden zieht. Im Gemenge mit Asphalt, Pech, Teer oder anderen als Rostschutz verwendbaren Stoffen haften diese Massen, wenn man sie mit rohem Erdöl, Benzol oder

Teeröl als Verdünnungsmittel aufstreicht, sehr fest auf der Eisenoberfläche, reißen nicht und isolieren gegen Feuchtigkeit und elektrische Ströme. **(D. R. P. 299 904.)**

Zur Herstellung von Rostschutzfarben überzieht man die Eisenfläche mit einer aus Farbsalzen, Ölen und Ätzalkalien (am geeignetsten sind Kaliumsulfid und Amine) bereiteten Masse, wobei die Alkalien den Ölen oder den Farbsalzen vor der Verreibung unter Vermeidung von Erhitzung zugesetzt werden, und bringt sodann eine Deckschicht auf, die keine verseifbaren Stoffe enthält. **(D. R. P. 203 957.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man der Masse, bestehend z. B. aus 6 Tl. Leinöl und 23 Tl. Bleiweiß, etwa 5—6% Kaliumsulfid (oder Alkalicyanamide), ferner außer den stickstoffhaltigen Körpern auch noch Stoffe zu, die wie geeignete Salze oder auch Lithopon Ammoniak zu binden vermögen bzw. durch Umsetzung mit Ammoniak ein Ammonsalz und eine kaum flüchtige Base geben. **(D. R. P. 226 630.)**

Um das Leckwerden und Rosten der Automobilradiatoren zu verhüten, bestreicht man sie nach **A. P. 995 227** mit einer verkochten Masse aus Flachssamen, Graphit, Ruß, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff; nach Entfernung der Lösungsmittel ist die Masse direkt verwendbar.

149. Mineralöl-, Fett- und Ölrostschutzanstriche. Paraffinpapierumhüllung.

Fette und nicht trocknende Öle können nur als vorbeugendes Rostschutzmittel dienen, wo Rost vorhanden ist, greift er auch unter der Schutzschicht weiter um sich. Ein Rostschutzfett muß neutral sein, darf sich mit Wasser nicht emulgieren, muß einen Schmelzpunkt von mindestens 36° haben, muß leicht auftragbar und leicht entfernbar sein. Es darf vor allem nicht mit Alkali verseift sein, da solche Fette Feuchtigkeit aufnehmen.

Die geringste aggressive Wirkung auf Metalle übt Erdöl aus, die stärkste altes Harzöl, das direkt als Sauerstoffüberträger wirkt.

Als Rostschutzmittel findet Vaselin meistens in Verbindung mit Ozokerit oder Petroleum Verwendung. So stellt man z. B., um nur eine von den fünf Vorschriften der Originalarbeit zu zitieren, das Rostschutzmittel Ferrofil durch Zusammenschmelzen von 8 kg gelbem Ozokerit, 10 kg neutralem Wollfett und 85 kg Schwerbenzin (0,750—55) her. Das Benzin wird natürlich nach Entfernung vom Feuer in die kühle Masse eingerührt; durch Hinzufügung von fettsaurer Tonerde zu einer Ozokerit-, Wollfett-, Vaselinölschmelze erhält man ein homogeneres, durch Hinzufügen von gebrannter Magnesia ein mehr deckendes Produkt. **(Seifens.-Ztg. 1911, 681ff.)**

Beispiel eines Rostschutzfettes für Schraubenmuttern **(Seifens.-Ztg. 1911, 899)**: 200 kg Rohvaselin, 100 kg Paraffin, 690 kg Mineralöl (0,885) werden verrührt und mit 10 kg gebrannter Magnesia vermengt.

Nach **A. P. 972 801** erhält man ein Rostschutzmittel durch Verrühren eines kalten, homogenen Gemenges von Paraffin- oder Mineralöl, gepulvertem Steatit (Speckstein) und geschmolzenem Mineralwachs mit Naphtha.

Zur Bereitung einer leicht mit Erdöl abwaschbaren Rostschutzfarbe zum Schutze blanker, bearbeiteter Maschinenteile beim Versand schmilzt man 18 Tl. Ceresin, verdünnt mit 82 Tl. Schwerbenzin, und verreibt mit etwa 45 Tl. Lithopon. Das Produkt wird zum Gebrauch mit Lackbenzin oder Terpentinöl verdünnt. Gefärbt wird die Masse mit Ultramarinblau. **(R. König, Seifens.-Ztg. 41, 1116.)**

Mac Innes empfiehlt in der **D. Ind.-Ztg. 1865, 378** die Lösung einer aus Kali- oder Natronseife mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhaltenen Metallseife in Petroleum unter Zusatz von 10% Talg und Firnis bis zur Streichbarkeit als rostschützenden Eisenanstrich.

Nach **D. R. P. 90 597** verwendet man zur Herstellung eines Rostschutzmittels eine Ölemulsion, die man aus flüssigem Paraffin, schwerem Mineralöl, 20—25% Ölsäure und Ammoniak gewinnt. Dieses Ölgemisch soll in einer nur 2 proz. Wasseremulsion imstande sein, Eisen und Stahl gegen Rost zu schützen.

Als Rostschutzmittel oder auch Maschinenschmiere soll sich nach **D. R. P. 95 902** eine Erdölemulsion eignen, das man erhält, wenn man 6 kg Wollfettsäuren, die keine Glycerinfette oder Glycerinfettsäuren enthalten dürfen, in 90 kg Petroleum löst, die Mischung auf 120—180° erhitzt und 0,9 kg 40 gräd. Kalilauge zusetzt.

Als Rostschutzmittel eignet sich nach **E. P. 163 474** eine Lösung von wasserfreiem Wollfett oder von mit Kalkmilch von den freien Fettsäuren befreitem, rohem Wollwaschwasserfette in einem unentzündlichen organischen Lösungsmittel.

Besonders geeignet soll nach einer Notiz in **Techn. Rundsch. 1907, 70,** als Rostschutzmittel das flüssige Gemenge von 1 l Erdöl mit einigen g Terpentin-, Maschinen- oder Stearinöl und Wienerkalk sein oder ein salbenförmiges Gemenge von 55 Tl. Wachs, 1 Tl. wasserfreiem Lanolin und Terpentinöl.

Nach **D. R. P. 174 906** wird ein Rostschutz- und Schmiermittel durch Emulgierung schwerer Mineralöle und hochsiedender Alkohole mit ölsaurem Alkali hergestellt. Nach einer Abänderung ersetzt man die ölsaueren Alkalien durch die Alkalisalze der aus dem Ricinusöl erhaltenen Säuren oder durch jene der gewöhnlichen Fettsäuren (Hanf-, Palm-, Rüb-, Sesam-, Baumwollsamen-, Olivenöl) oder durch Harzsäurealkalisalze und emulgiert sie mit den hochsiedenden Alkoholen und den niedrigsiedenden Erdölanteilen. **(D. R. P. 204 906.)**

Als rostschützendes Schmiermittel eignet sich nach **D. R. P. 85 413** ein Gemenge von 27 Tl. Phenol, 2,5 Tl. Alkali, 6 Tl. Wasser, 64,5 Tl. Ricinusöl und der bis zur Erzielung der Streich-

fähigkeit nötigen Menge Wasserglas. Falls die Lösung verdünnt werden soll, muß man sie in das Wasser gießen und darf nicht umgekehrt verfahren. In dieser verdünnten Form eignet sich das Präparat (auch im Gemenge mit Wasserglas) zu Anstrich- und Schutzmitteln, in konzentrierter Form als Schmiermittel und Rostschutzmittel für trockenstehende Maschinenteile.

Zur Gewinnung einer gut trocknenden elastischen, farbbeständigen, dichten, fäulnishemmenden und haltbaren Anstrichfarbe für Metall, Holz und Mauerwerk, sulfoniert man Tran oder Fischöle mit konzentrierter Schwefelsäure, behandelt das Sulfierungsprodukt mit Kupferoxydul und fügt dann die nötige Menge Bleiglätte hinzu. Die Anstrichfarbe soll vor allem einen Ersatz für die Leinöl-Bleimennige-Grundierung bieten, wobei die fettsauren Kupferverbindungen durch ihre stark fäulnishemmende Wirkung die Bildung des Rostansatzes bzw. die Zerstörung der Holz- oder Mauerwerkoberflächen wirksam verhindern. **(D. R. P. 279 639.)**

Zur Herstellung eines Rostschutzmittels vermischt man einen Fettkörper (Laudin) mit Sikkativ, Gummischleim (Gummiarabicumlösung), Ammoniak und evtl. noch Glycerin, Leinöl und Natronlauge. **(Schweiz. Pat. 74 131/1917.)**

Nach **A. P. 1 400 395** besteht ein Rostschutzmittel aus Seife, Soda, Glycerin und Formaldehyd.

Nach F. P. 404 847 soll Eisen gegen atmosphärische Einflüsse geschützt werden durch Bespritzen mit einer Mischung von Wasser mit Öl oder wasserlöslichen Fettsubstanzen. Es soll z. B. eine Mischung von 100 l Wasser und 4 l Öl genügen, um 30 000 kg Eisendrähte vor dem Verrosten zu schützen.

Ein vorzügliches Schutzmittel gegen das Rosten von Eisenkonstruktionen ist billiges Paraffinpapier, das man auf die mit einer klebrigen Farbe leicht bestrichenen Eisenteile auflegt und zur Bewirkung eines luftdichten Abschlusses leicht anpreßt. **(Wochenbl. f. Papierfabr. 1906, 820.)**

150. Speziell Waffenbehandlungs- und Munitionsfette.

Zum Einfetten von Waffen und Munition verwendet man nach **D. R. P. 106 040** ein Gemenge gleicher Gewichtsteile reinen Bienenwachses und Copaivabalsams.

Als Einfettungsmasse für Patronen eignet sich nach **F. P. 451 259** ein Gemenge von 70 Tl. Karnaubawachs, 20 Tl. Ceresin und 10 Tl. Bienenwachs; die Schmelze wird bei gewöhnlicher Temperatur fest und erweicht erst während des Feuerns.

Über Anwendung des Glycerins zum Reinigen der Schießwaffen siehe **Dingl. Journ. 177, 493.**

Am einfachsten ist es wohl zum Einfetten von Munition reinen, durch Behandlung mit Lauge entsäuerten Rindertalg zu verwenden, wie man ihn durch Ausschmelzen des sog. Rohkernes gewinnt. Man rührt zu diesem Zweck den geschmolzenen Talg in Wasser ein, das 5% 37gräd. Natronlauge enthält, salzt nach etwa 15 Minuten mit 10% 20gräd. Kochsalzlösung aus, läßt erkalten, hebt den erkalteten Fettkuchen von der Seifenlauge ab und verschmilzt den Talg schließlich noch mit etwa 5—10% Schmalz. **(Techn. Rundsch. 1908, 209.)**

Nach **D. R. P. 102 533** werden basische Öle, die sich besonders zur Anwendung in Feuerwaffen für rauchloses Pulver eignen, hergestellt durch Sättigung eines Öles (Vulkan-, Knochen- oder Olivenöl) mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz von Basen der Fettreihe (Alkylamine, Harnstoffe) oder der aromatischen Reihe (Anilin, Naphthylamin, Pyridin).

Ein Rostschutzmittel für Gewehrläufe setzt sich nach **D. R. P. 156 441** zusammen aus 50% Glycerin, 25% kohlensaurem Ammonium und 50% Vasogen, d. i. ein Mineralöl vermischt mit oleinsaurem Ammoniak. Die Salbe kommt in erster Linie für Waffen in Frage, die mit Nitropulver geladen werden.

Ein Reinigungsmittel für Feuerwaffen besteht nach **D. R. P. 175 632** aus einer wässerigen Lösung von Ammoniumsalzen, die freies Ammoniak und evtl. geringe Mengen von Kupferchlorür enthält. Geeignete Mischungen sind z. B. Formamid und eine wässerige Ammoniak-Glycerinlösung, oder eine wässerige Lösung von Harnstoff, Ammoniumacetat und Ammoniak oder von Ammoniumformiat, auch Ammoniumpersulfat und Ammoniak, wobei ein Zusatz von Kupferchlorür die Wirkung beschleunigt. So verwandte z. B. die amerikanische Armee während des Krieges eine Lösung von 28 Tl. Ammoniumpersulfat und 13 Tl. Hirschhornsalz in 113 Tl. Wasser und 170 Tl. 28proz. Ammoniak. Nach einem Zusatzpatent unterwirft man das in den Gewehr- oder Geschützlauf eingebrachte, aus den Lösungen von Ammoniumsalzen organischer Säuren und Ammoniak bestehende Reinigungsmittel, der Elektrolyse. **(D. R. P. 185 944.)**

Zur Herstellung eines Rostschutz- und Schmiermittels für Feuerwaffen verwendet man nach **D. R. P. 174 906** ein je nach dem Zweck verschieden zusammengesetztes Gemenge von ölsauren Alkalien, hochsiedenden Alkoholen und schweren Mineralölen, im Verhältnis von beispielsweise 50 : 30 : 100. Wenn nur eine vorübergehende Wirkung erzielt werden soll, so setzt man den fertigen Schmiermassen etwa 4% des hochsiedenden Alkohols vorteilhaft unter Druck zu.

Ein Reinigungsmittel für Feuerwaffen wird nach **D. R. P. 171 232** hergestellt durch Verreiben einer gesättigten Lösung von Ätznatron in Alkohol mit halbflüssigem oder halbfestem Paraffin im Verhältnis von 10 : 90.

Nach **D. R. P. 229 180** erhält man ein Rostschutzmittel für Schußwaffen aus einer Lösung von Alkalien in Glycerin unter Zusatz einer Lösung von 17 Tl. Ricinusalkaliseife und 5 Tl. Alkohol. Das Präparat kommt unter dem Namen „Puffril“ in den Handel. Ein ähnliches Produkt wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 10** hergestellt aus 35 Tl. einer Kaliölseife, 7,5 Tl. Pottasche,

12,5 Tl. Wasser und 45 Tl. Glycerin, während das Gewehrreinigungsmittel „Ballistol" aus 85% Vaselin und 15% ölsaurem Alkali besteht.

Ein Gewehrputzfett wird nach Seifens.-Ztg. 1911, 681ff. erhalten, wenn man 9 kg gelben Ozokerit, 10 kg Paraffin, 71 kg entscheintes Vaselinöl schmilzt und die Schmelze in der Kälte bis zur Gleichmäßigkeit mit 2½ kg Kalilauge von 50° Bé. verrührt, die mit 7½ kg denaturiertem Spiritus versetzt ist.

Auf Grund genauer Versuche über die Rückstände, die die verschiedenen Pulversorten nach ihrem Verbrennen in den Waffen hinterlassen, kommt **G. van Pittius** zu dem Schluß, daß die erste Bedingung zur Schonung der Gewehrläufe deren Reinigung nach dem Schießen ist. Man reinigt sie in der Weise, daß man einen gefetteten Wischstock durch den Lauf stößt, um zu verhindern, daß die an sich unschädlichen Salze Feuchtigkeit aufnehmen und dadurch zu schädlichen Stoffen werden, die das Eisen angreifen. Nach **L. Mommi** leiden die metallischen Gewehr- und Geschützbestandteile auch dann weniger, wenn die Sprengstoffe bzw. die Schießpulver genügend Kohle enthalten, so daß bei ihrer Zersetzung nur Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff entstehen, die die Explosionstemperatur und damit die Angreifbarkeit des Stahles herabsetzen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1916, 849.)**

151. Farblose, farbige, lüstrierte Blech-, Spielwaren- und Eisen- (Sprit-, Harz-) lacke.

Zum Lackieren von Blechwaren verwendet man selten Ölfarben, sondern fast ausschließlich schnell und homogen trocknende, gut verlaufende, magere Lacke, die beständig sind gegen höhere Temperaturen, allerdings gegenüber der Ölfarbe den Nachteil haben, daß sie leicht abspringen. Je nach der Art des Metalles muß vor dem Lackieren eine geeignete Vorbehandlung des Materials stattfinden. Während es z. B. für Blech genügt, die Gegenstände durch Waschen mit Benzin (bei Rostansatz eventuell vorher mit Petroleum) zu entfetten, muß Zink mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure unter Mitverwendung von Sand als mechanisch wirkendes Mittel abgebeizt werden. Im allgemeinen lackiert man Blechwaren in der Art, daß man zuerst eine Grundierung im Tone der gewünschten Schlußfarbe aufbringt, die aus einem mageren, stark mit Terpentinöl verdünntem Kopallack mit Lithopon und Farbstoff besteht. Diese Grundierung läßt man 12 Stunden bei etwa 30—40° im Ofen trocknen, spachtelt feinere Arbeiten dann mit Schleifgrundfarbe, bringt den zweiten Anstrich auf, der ähnlich zusammengesetzt ist wie der erste, überstreicht dann mit Kutschenlack, den man während 10—12 Stunden im Ofen bei 50° eintrocknen läßt, läßt im Ofen abkühlen, schleift naß mit Leder ab und erhitzt den lackierten Gegenstand schließlich noch einmal im Ofen auf etwa 60°, wodurch Schmelzen und Zusammenfließen des Harzes und zugleich die Bildung der glatten Oberfläche erfolgt. Polierte Metallwaren werden ebenso wie Massenartikel nach dem Tauchverfahren mit Zaponlack oder ähnlichen Gemengen oder Lösungen lackiert. (Hillig, Techn. Anstr. 1908, 78.)

Nach **Seifens.-Ztg. 1911,** 8 besteht ein weißer Lack zum Bestreichen von Blechdosen aus einem hellen Spirituslack, dem man Zinkweiß und Bimssteinpulver beigefügt hat. Einen Lack, den man nachträglich mit Notizen beschreiben kann, erhält man durch Auflösen von 9 Tl. Schellack und 14 Tl. Sandarak, in 50 Tl. 95proz. Spiritus unter Hinzufügung einer Lösung von 9 Tl. dickem venezianischem Terpentin in 18 Tl. Benzol. Dieser Lack, der nur auf die gut entfetteten Bleche aufgetragen werden darf, kann verschieden gefärbt werden, für Weiß verrührt man z. B. 35 Tl. Lithopon (Grünsiegel 35%) und 5 Tl. Schmirgel mit 60 Tl. obigen Mattlackes. Einen schwarzen Untergrund erhält man mit Elfenbeinschwarz und Ruß ev. unter Zusatz von etwas Ultramarin, für Blau nimmt man reines Ultramarin, für Rot Zinnober, für Grün Chromgrün, für Braun Umbra usw. Der Lack ist zäh genug, daß man auch mittels Stahlnadeln Schriftzeichen einritzen kann, ohne daß er springt.

Da der Bedarf an farbigen Spritlacken für Metalle sich meist auf jeweilig geringe Mengen beschränkt, die Anzahl der gewünschten Farbtöne jedoch sehr groß ist, empfiehlt es sich, eine farblose Firnisgrundsubstanz anzufertigen, und diese fallweise mit den ebenfalls präparierten alkoholischen Farblösungen zu vermischen.

Um die Klebkraft der gewöhnlichen Weingeistlacke auf Blech zu erhöhen, setzt man ihnen nach A. Morell, Pharm. Zentrh. 1872, 320 etwa ½% krystallisierter Borsäure zu. Die so hergestellte emailartige, zähe Lackschicht läßt sich kaum abkratzen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 682** erhält man einen zum Anstrich polierter Flächen sehr geeigneten Metallack aus einem Gemenge von 25 Tl. Harz, 55 Tl. Drachenblut, 12 Tl. Guttapercha, 20 Tl. flüssigem Teeröl und 3 Tl. Schellack. Oder: Die Metallteile werden gereinigt, angewärmt und sodann mit einer Lösung behandelt, die aus 10 Tl. Sandarak, 20 Tl. Alkohol, 2 Tl. Campher und 4 Tl. Terpentin besteht. Der auf diese Weise erhaltene Lacküberzug soll sehr widerstandsfähig sein. **(Elektrochem. Zeitschr. 1915, 68.)**

Über Emailierung (besser wohl Lackierung) von Fahrrädern siehe u. a. auch die Angaben in Techn. Rundsch. 1906, 457. In den meisten Fällen handelt es sich bei der Oberflächenbehandlung dieser Gegenstände um ein besonders genau auszuführendes Lackierverfahren, wie es auch für Nähmaschinen, Schreibmaschinen usw. Anwendung findet. Man grundiert das mit Terpentinöl entfettete, mit der Flamme abgebrannte Eisen sorgfältig, spachtelt und schleift und wiederholt dieses Verfahren ebenso wie das jedesmalige Trocknen im Lackierofen so oft, bis die nötige Glätte erzielt wird. Den schließlichen Glanz der lackierten Ware erhält man durch Abschleifen der letzten

Schicht mit Hirschhornpulver oder Zigarrenasche, worauf man die Ware „aufschwitzt“, d. h. zum oberflächlichen Schmelzen noch einmal in den Ofen bringt. Emaillieren, also mit einem schmelzenden Glasfluß überziehen, kann man solche Eisenteile auch; ein solches Verfahren ist in [160 ff.] beschrieben. Das eigentliche Lackieren vorbehandelter z. B. schwarzgebeizter Nähmaschinengestelle, Fahrradrahmen usw. erfolgt mit möglichst schnell trocknenden Lacken und Benzin als Verdünnungsmittel.

Nach **S. Eisenstein, Seifens.-Ztg. 1913, 176** überzieht man Rackel, das sind eiserne Abstreichmesser für Farbenauftrag-, Druck- und Appreturwalzen, um das Eisen nicht mit den gefärbten Präparaten in direkte Berührung zu bringen, mit einem Firnis, den man durch Lösen von 1,5 kg Schellack (orange), 0,75 kg Kolophonium und 0,40 kg Lärchenterpentin in 7,4 kg 96proz. Spiritus erhält.

Die Beschreibung der Lackierung von eisernen Haushaltungsmaschinen mit bleifreien Lackfarben findet sich in **Techn. Rundsch. 1906, 614.**

Für Kunstschmiedearbeiten, die nicht glänzend lackiert werden dürfen, eignet sich nach **Farbe und Lack 1912, 76** entweder ein Zaponlack oder ein fetter Kopallack, der durch Zusatz von Wachs oder besser noch von Aluminiumoxydhydrat matt gemacht wird; eventuell läßt sich auch ein sehr magerer schwarzer Ölfarbenanstrich anwenden.

Zur Herstellung eines Vielfarbenlackes für Weißblech läßt man nach **C. Puscher, Kunst u. Gew. 1883, 59** 30 g krystallisiertes, gepulvertes, essigsaures Kupfer in dünner Schicht einige Tage liegen, so daß ein großer Teil der Essigsäure und das Krystallwasser verdunsten und verreibt das hellbraune Pulver mit 100 g auf 75° erwärmtem Kopalöl. Nach einigen Tagen gießt man von dem ungelösten, zu einem nächsten Ansatz verwendbaren essigsauren Kupfer ab und kann den dunkelgrünen Lack direkt verwenden. Es genügen schon zwei Anstriche, um beim folgenden Erhitzen des lackierten Gegenstandes in einem Trockenofen auf verschiedene Temperaturen die verschiedensten Farben zu erzeugen. Je nach der Temperatur und Dauer der Erwärmung reduziert sich nämlich das gelöste Kupferoxyd in verschiedenem Grade zu Kupferoxydul, so daß man zuerst grünliche oder gelbe, dann orange gefärbte und schließlich rotbraune Goldfarben erhält, die außerordentlich lichtbeständig sein sollen.

Andere Vorschriften zur Herstellung von Konservenbüchsen- und Spielwarenlacken finden sich in **Techn. Rundsch. 1913, 178.**

Zur Erzeugung einer Patinafarbe auf Gußeisenwaren, bekannt als „ägyptische Bronzefarbe“, werden die Gegenstände in der Scheuertrommel gereinigt, in eine Lösung aus 42 g schwefelsaurem Kupfer, 28 g Schwefelsäure und 4,5 l Wasser getaucht und mit einem Lacküberzug versehen. Ist der Lack vollkommen aufgetrocknet, so wird der Gegenstand mit einem Gemisch von Gummilösung und Chromgrün überzogen, worauf man die erhabenen Stellen der Oberfläche mit einem Tuchlappen abreibt. Zur Herstellung der Sienna-Bronzefarbe reinigt man den zu behandelnden Gußeisenartikel, taucht ihn in die übliche Kupferlösung und trägt einen dünnen Überzug von brauner Emailfarbe auf. Erforderlichenfalls wird noch der Hintergrund mit einem Gemenge von Mennige und Gummilösung überzogen, worauf die hervortretenden Verzierungen mit einem Tuchlappen abgerieben werden. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1918, 154.)**

Die in der Spielwaren- und Blechwarenindustrie vielfach verwendeten Lüsterfarben werden fast immer auf Weißblech mit einem geeigneten Bindemittel (Spritlack) aufgestrichen. Die Farben werden vorher in etwas Alkohol gelöst und dann dem Lack zugegeben. Man löst beispielsweise zur Erzeugung eines Goldlüsters 25 g Auramin O oder 50 g Anilingelb oder 40 g Metanilgelb extra und 10 g Indulin N oder 35 g Auramin O und 5 g Brillantgrün oder 75 g spritlösliches Chinolingelb usw. in 10 kg Spritlack, der wie üblich aus Schellack und anderen Harzen hergestellt wird. Silberlüster: 8 g Spritblau T oder 4 g Spritblau T und 2 g Brillantgrün auf 10 kg Spritlack. Metallüster rot: 80 g Rose bengale oder 70 g Phloxin oder 50 g Saffranin O und 10 g Auramin O auf 10 kg Spritlack. Metallüster blau: 40 g Viktoriablau BSS oder 50 g Spritblau T auf 10 kg Spritlack. Metallüster grün: 60 g Brillantgrün oder 100 g Malachitgrün oder 30 g Brillantgrün und 25 g Auramin O auf 10 kg Spritlack. **(Farbenztg. 1912, 2585.)**

Zur Herstellung festhaftender, transparenter, färbender Lacke, z. B. für Metalle, setzt man dem gewöhnlichen Spiritus-, Terpentin- oder fetten Lack die Salze organischer, farbstoffbildender Basen und zugleich Oxydationsmittel, die in den Lacklösungsmitteln löslich sind, zu und bewirkt so, daß zugleich mit dem Trocknen des Lackes Oxydationsfarbstoffe entstehen. Man löst z. B. 1 Tl. Natriumchlorat in 34 Tl. 83proz. Alkohol, ferner 1 Tl. Leinöl in derselben Spiritusmenge; dann vereinigt man die Lösungen, setzt etwas Kupferchlorid zu und mischt vor dem Gebrauch die erhaltene Lösung mit einer Lösung von $^1/_3$ Tl. Anilin in Spiritus, der man Leinölfirnis bis zur Sättigung hinzusetzt. Der Gegenstand wird bestrichen und erwärmt, wobei die Färbung nach und nach hervortritt. Statt des Natriumchlorates kann man dem Lack auch Schwefel oder Schwefelverbindungen zusetzen, die beim Erwärmen des Gegenstandes mit der farbstoffbildenden organischen Base (Anilin, Toluidin usw.) unter Bildung eines Schwefelfarbstoffes reagieren. **(D. R. P. 232 624.)**

Die Herstellung von Goldinschriften auf Eisentafeln ist in **Techn. Rundsch. 1905, 314** beschrieben.

152. Teer-, Bitumen-, Harz-, Kautschuk- u. Glutin-Eisen-(Ofen-, Benzinbehälter usw.) -rostschutzlacke und -anstriche (Ofenglanzpräparate).

Teer und Asphalt sind als solche ausgezeichnete Rostschutzmittel, und zwar am besten im Gemenge mit 15—20% Goudron oder noch besser 5—10% Schwefel, da der Teer allein in der Hitze abfließt. Eine derartige, zugleich mit Pigmentfarben wie Glimmer, Englischrot oder Ocker vermischte Anstrichmasse eignet sich auch als Unterwasseranstrich, besonders für Betonbauten und Schiffsböden. **(F. Großmann, Seifens.-Ztg. 1917, 924.)**

Nach **Friedmann, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1911, 538** wird ein allen Anforderungen genügender Rostanstrich erhalten durch Mischen von Teer oder teerartigen Stoffen mit trocknenden Ölen.

Nach **v. Fallot, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1884, 331** werden dagegen Eisengegenstände durch einen heißen Teeranstrich durchaus nicht vor dem Verrosten geschützt, sondern im Gegenteil durch diese Behandlung angegriffen.

Zur Herstellung eines Rostschutzmittels erhitzt man nach **D. R. P. 122 688** vollständig entwässerten Fettgasteer mit Chlorschwefel und löst das entstandene Produkt in Rohbenzol od. dgl.

Firnisartiger Eisenanstrich: 2 Tl. Holzteeröl, 250 Tl. Asphalt, 250 Tl. zerriebenes Kolophonium werden in einem eisernen Kessel geschmolzen und dann ausgegossen; zum Verdünnen wird noch Teeröl hinzugemischt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1851, 1083.)**

Die Herstellung eines Eisenlackes aus Asphalt, Kolophonium und Kienöl ist in **Dingl. Journ. 113, 76** beschrieben. Dieser Lack schützt das Eisen gänzlich gegen Rost und hat ein schönes schwarzes Aussehen.

Kienruß-ölfarbgrundiertes Eisen wird nach **Fr. Siebunger** zur Erzeugung einer dauerhaften rostschützenden Lackschicht mit einer Abkochung von gleichen Teilen Bernstein, Asphalt und Kolophonium in Leinöl überstrichen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 783.)**

Zur Herstellung einer Asphaltanstrichmasse für eiserne Röhren verschmilzt man 1 Tl. Schwefel, 2 Tl. schweres Teeröl (Terpentin- oder Harzöl), 5 Tl. Pech oder Asphalt und 5% Wachs. Bei der Anwendung wird die Mischung auf 100°, das zu überziehende Metall auf 200° erwärmt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 749.)**

Eine rostschützende Anstrichmasse wird nach **D. R. P. 248 292** hergestellt durch halbstündiges Verrühren von 85 Tl. einer vorwiegend Teer und Asphalt enthaltenden Masse mit 15 Tl. eines auf 250° erhitzten und nach dem Erkalten mit 150 Tl. Leinöl vermischten Gemenges von 50 Tl. Zinkchromat, 100 Tl. Leinöl und 3 Tl. Mangancarbonat.

Ein Rostschutzanstrich wird nach **D. R. P. 65 239** hergestellt durch Vermischen von entwässertem Fettgasteer mit 10% Goudron oder 5—8% Schwefel bei etwa 100°. Das Produkt ist unter dem Namen „Siderosthen" im Handel. Es sei erwähnt, daß manche Sorten des Kesselanstrichmittels Siderosthen sehr beträchtliche Mengen von Leichtöl enthalten, die niedrig entflammen und daher bei ihrer Anwendung als Anstrichmittel Gefahrmomente in sich bergen. **(Z. f. Dampfk.-Betr. 68.)**

Zur Erzeugung schützender Schichten, z. B. auf Metallflächen, werden diese zunächst mit einer streichbaren wässerigen Paste überzogen, die aus gemahlenem Teerpech und Asphalt mit Wasser und Tonarten, evtl. unter Zusatz von Graphit, Schwefel, Talkum, wasserunlöslichen Seifen, Ozokerit oder Ceresin zusammengesetzt ist. Nach gründlichem Trocknen werden die Überzüge mit einer ihrer Hauptmasse nach verflüchtigungsfähigen organischen Flüssigkeit bestrichen, die auf die festen organischen Verbindungen des ersten Anstriches lösend wirkt und diese mit den mineralischen Mischbestandteilen zu einer fest zusammenhängenden, wasserundurchlässigen Schutzschicht vereinigt. **(D. R. P. 296 271.)**

Zur Herstellung eines guten Rostschutzmittels speziell für Hufstollen wird in **Techn. Rundsch. 1908, 65,** empfohlen, ein verschmolzenes Gemenge von 80 Tl. Fichtenharz, 20 Tl. Asphalt und 40 Tl. Ceresin in der Kälte zunächst mit 5 Tl. Schmierseife und dann mit 20 Tl. feingepulverter Magnesia und 4 Tl. Teeröl bis zur völligen Gleichmäßigkeit zu verrühren. Dieses Rostschutzmittel wird mit einem Pinsel aufgetragen und trocknet schnell.

Über Anstrichfarben für Eisen- und Straßenbahnwagen siehe das Referat über eine Arbeit von **C. F. Woods in Chem.-Ztg. Rep. 1910, 211.**

G. Lunge beschreibt in **Dingl. Journ. 186, 232** die Herstellung der schwarzen Eisenlacke aus Nebenprodukten der Gasteerdestillation. Man kocht zur Gewinnung dieser billigen Eisenanstrichmittel gewöhnliches Pech mit der nötigen Menge schwerer Öle oder man destilliert Teer so lange, bis das leichte Öl übergegangen ist und vermischt den Rückstand mit der nötigen Menge schweren Öles, um die richtige Konsistenz zu erhalten. Für feinere Anstriche werden auch die leichten Öle der Teerdestillation oder auch Naphtha verwendet, je nach der Schnelligkeit, mit der der Anstrich trocknen soll.

Nach einem Ref. in **Leipz. Drechsl.-Ztg. 1911, 36** erhält man eine schwarze Farbe für Eisengegenstände durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in Terpentinöl; der sirupöse Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und als Pigment auf das Eisen aufgestrichen. Dieses wird dann erhitzt und nach dem Erkalten mit einem in Leinöl getauchten Lappen poliert.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 208** stellt man einen billigen schwarzen Eisenlack ohne Harz her durch Verdünnen eines verschmolzenen Gemenges von 85 Tl. Steinkohlenasphalt, 5 Tl. Holzteer, 10 Tl. Kienruß mit 90 Tl. Petroleum.

Nach Seifens.-Ztg. 1911, 955 erhält man schwarzen Ofenlack durch Zusammenschmelzen von 25 Tl. Gilsonitasphalt, 3 Tl. Manilakopal, 3 Tl. Stearinpech, 5 Tl. Hartharz (gehärtetes Kolophonium), 10 Tl. mit Bleiglätte und Braunstein abgekochtem Holzöl oder Dicköl, 5 Tl. Holzteer und 10 Tl. Ölsikkativ. Die Masse wird mit Sangajol bis zur Streichfähigkeit verdünnt. Ein silberglänzender Ofenlack wird erhalten aus 10 Tl. Manilakopal, 8 Tl. Dicköl (aus Leinöl), 3 Tl. Aluminiumbronze und Terpentinölersatz bis zur Streichfähigkeit. Ein weißer Ofenlack, der jedoch nur Temperaturen bis zu 60° aushält, wird aus einer Lösung von Dammarharz und Dicköl in Benzin unter Zusatz von Zinkweiß erhalten.

Die Herstellung eines Rostschutzanstriches aus Asphalt, Kautschuk, Elemiharz, Füllmitteln und verschiedenen anderen Stoffen ist in **E. P. 161 201** beschrieben. Das Gemisch soll nachträglich mit Schwefel oder Schwefel abgebenden Substanzen behandelt und etwa 30 Minuten auf 35° erwärmt werden.

Zur Herstellung eines anderen Ofenlackes, der nach dem Trocknen sehr hart wird und äußerst haltbar ist, verschmilzt man nach **Farbe und Lack 1912, 96** je 50 kg Gilsonitasphalt und Stearinpech mit je 110 kg hellem und dunklem Pinolein und 20 kg leinölsaurem Blei unter Zusatz von 30 kg Sikkativ.

Für feinere Eisenwaren verwendet man entweder ein verschmolzenes Gemenge von 100 Tl. mittelhartem Pech und 60 Tl. Leichtöl oder nach **D. R. P. 24 231** das Extraktionsprodukt von Pech mit heißem leichtem Teeröl. Die erhaltene Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein asphaltähnliches Produkt, das glänzende und glatte Oberflächen liefert. Der nach der Extraktion hinterbleibende Pechrückstand ist als schwarze Farbe von großer Deckkraft verwendbar.

Um eiserne Gefäße schwarz zu lackieren schmilzt man Ozokerit in einem Kessel, erhitzt auf 100° und taucht die vorher mit trockenem Sand blank gescheuerten Eisengegenstände ein, läßt abtropfen und hält die Gegenstände über ein Kohlenfeuer, wodurch der anhaftende Ozokerit abbrennt und das Eisen einen schwarzen Überzug erhält. Sind die eisernen Gefäße zur Aufnahme alkalischer Flüssigkeiten bestimmt, so ist das Verfahren zweimal zu wiederholen. (**Metallarbeiter 1917, Nr. 11/12.**)

Als Anstrich für eiserne Benzolbehälter verwendet man nach **Farbe und Lack 1912, 76 u. 84** entweder echten Japan- oder Kopal- oder Zaponlack. Oder man streicht die Kannen mit dünner wässeriger Zementmilch an, läßt trocknen und überzieht mit einer dünnen Wasserglaslösung. Für Benzinbehälter kann man als Anstrich eine Lösung von Asphalt in Benzol oder Terpentinöl verwenden, da Naturasphalt in Benzin völlig unlöslich ist. Ebenso gut wie jener Zementmilchanstrich für eiserne Spiritusbehälter, bewähren sich auch Kaliwasserglasfarben mit Kreide als Pigment, doch ist es in jedem Falle nötig, das Eisen vorher möglichst zu reinigen und die rein metallische Oberfläche mit dem Anstrichmittel zu bestreichen.

Zum Überziehen eiserner Träger bringt man zuerst flüssiges oder halbflüssiges Bitumen auf, überdeckt sodann mit einer zu rauhenden Asphaltschicht und überstreicht schließlich mit einem Gemenge von Magnesit und Magnesiumchlorid. (**D. R. P. 323 664.**)

Über ein Rostschutzmittel für gußeiserne Gegenstände, das der Hauptsache nach aus Kautschuk und einem flüchtigen Lösungsmittel besteht, siehe **D. R. P. 16 353.**

Um Eisen in der Erde rostfrei zu erhalten, bestreicht man es nach **D. R. P. 19 642** mit einem Gemenge von 100 Tl. Fichtenharz, 25 Tl. Guttapercha, 50 Tl. Paraffin, 20 Tl. Magnesia und Mineralöl; für Maschinenteile wird der Mischung, um sie am Eintrocknen zu verhindern, Vaselin zugesetzt.

Als Anstrich auf Metallblech eignet sich nach **D. R. P. 143 388** eine Lösung von Kautschuk in Chloroform. Auf die getrocknete Grundschicht trägt man einen Harzlack auf.

Auch mit Kautschukheptachloridlösung gelingt es elastische, den Rostansatz verhindernde Überzüge zu schaffen, doch ist die Schicht nicht genügend widerstandsfähig gegen mechanische Verletzung, und überdies ist die Methode zu teuer. (**Chem. Zentr.-Bl. 1920, IV, 716.**)

Eine Masse, die dazu dient, um federnde Stahlstäbe mit einem gegen Säure, Alkalien und Wasserdampf schützenden Überzug zu versehen, besteht nach **D. R. P. 14 456** aus einer Lösung bzw. Suspension von 50 Tl. Chinaclay, 10 Tl. Schellack, 8 Tl. Sandarak, 3 Tl. Elemi, 2 Tl. Schießbaumwolle, 0,5 Tl. Campher und 5 Tl. Spicköl in 100 Tl. Alkohol, die man auf die Stäbe aufstreicht, nachdem man sie vorher mit Asphaltlack überzogen und in getrocknetem Zustande mit einem mit Chromleim getränkten Papier- oder Stoffüberzug umhüllt hat. Man preßt den Überzug an, streicht die Masse auf, preßt die Stäbe in halbtrockenem Zustande noch einmal und schleift die Oberfläche ab, wenn der Anstrich völlig trocken ist.

Als Schutzanstrich für die Außenwände unterirdischer Lagerbehälter für feuergefährliche Flüssigkeiten verwendet man Chromleim **Bd. II. [596]**, der in Kohlenwasserstoffen unlöslich ist und feine Öffnungen des Behälters dicht abschließt, und überdeckt diesen Anstrich mit einer Asphaltschicht. (**D. R. P. 221 792.**)

Zur Herstellung eines Rostschutzanstriches verreibt man nach **D. R. P. 72 820** und **D. R. P. 84 295** 15 Tl. Kolophonium, Kopal oder Dammarharz mit 100 Tl. einer Natronlauge vom spez. Gew. 1,0439 und überläßt das Gemenge bis zur vollständigen Lösung der Ruhe. Die alkalische Harzlösung vermischt man im Verhältnis von 3 : 7 mit einer alkalischen Glutinlösung und streicht die Masse mit einem Pinsel auf die Eisenflächen auf. Diesem alkalischen Untergrund folgt

nun ein weiterer Anstrich, der sich zusammensetzt aus einem Gemenge von Zinkstaub, Bleioxyd, Mangansuperoxyd, Soda und einer Mischung, die aus 5 Tl. mit Mangansuperoxyd gekochtem Leinöl, 2,25 Tl. Terpentin und 0,25 Tl. Benzol besteht. Dieser zweite Anstrich muß kurz vor dem Gebrauche hergestellt werden, da er schon nach 10 Stunden erhärtet. Die Anstrichmasse soll außerordentlich widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Witterung sein. Vgl. aber **L. Spennrath, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gew.-Fleißes 1895, 245.** Nach **Zusatz D. R. P. 77 344** wird nicht eine alkalische Glutinlösung verwendet, sondern man mischt zur Gewinnung eines handels- und versandfähigen Rostschutzmittels die fein verteilten metallischen, färbenden und polierenden Mittel mit trockenem Glutinpulver und rührt das Präparat vor dem Gebrauch mit heißem Wasser an. Das Glutinpulver gewinnt man durch Eintrocknen einer mit 3 proz. Pottaschelösung erhaltenen Leimgallerte im Luftbade bei schließlich 120°, bis das aufgeblähte Produkt leicht pulverisierbar ist. Dieses alkalische Glutinpulver kann auch wie im Hauptpatent im Verhältnis 1 : 1 mit Zink und Calciumcarbonat gemischt werden, worauf man das Präparat zum Gebrauch mit heißem Wasser anrührt. Diese wässerige Mischung soll vor dem Aufstrich 10—15 Minuten ruhig stehen und trocknet dann schnell und in kurzer Zeit erhärtend auf.

Als Rostschutzanstrich soll sich nach **D. R. P. 80 508** eine Lösung von 250 g Gerbsäure in 4 l Wasser und 500 g Salzsäure unter Zusatz von 250 g Kautschuk eignen. Der Anstrich bietet zugleich eine gute Grundlage zum Färben.

In **F. P. 451 898** ist die Herstellung einer Anstrichmasse für Öfen oder Kamine beschrieben: Man mischt 900 g gewöhnlichen und 150 g Ceylongraphit mit 35 g Beinschwarz und 15 g Ruß, erwärmt das Gemenge auf 50° und verknetet es mit einer 30° warmen Lösung von 110 g Wachs, 25 g Ozokerit und 5 g Talg in 760 g Terpentinöl.

Nach **G. Schneemann, Seifens.-Ztg. 1911, 1074** wird „Enameline" ein Ersatzprodukt für die bisher verwendeten Ofenglanzpasten (Emulsionen von Seifen-, Dextrin- oder Zuckerlösungen mit Ruß oder Graphit), in folgender Weise hergestellt: 20 Tl. Kernseife, 7 Tl. Pottasche (von 90 bis 95%) gelöst in 120 Tl. Wasser werden versetzt mit 50 Tl. Japanwachs, 120 Tl. Kienöl, 20 Tl. wasserlöslichem Nigrosin, 25 Tl. Stärkesirup, 75 Tl. Glycerin und 120 Tl. Wasser; in die Emulsion trägt man 350 Tl. Silbergraphit und 10 Tl. feinsten Lampenruß ein. Das Eintrocknen der Masse wird durch einen Zusatz von Tonerdeseife zu dem Kienöl vermieden. Es ist zweckmäßig, die Dosen nach Einfüllung des Präparates mit einem warmen Gemenge von 90 Tl. Harz und 10 Tl. Weichparaffin (46—48°) abzudichten.

153. Kalk-, Magnesit-, Silicat-, Zementrostschutzanstriche. — Eisen im Beton.

Ein ausgezeichnetes Rostschutzmittel ist nach **Gieseler, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1909, 237,** gelöschter Kalk, den man in 3—5 mm dicker Schicht auf das Eisen aufträgt. Er schützt das Eisen besser als Fette oder sonstige Anstriche: der Gewichtsverlust einer im freien aufbewahrten Eisenplatte, die so vorbehandelt war, betrug pro qm nur 25 g (in unbehandeltem Zustande 163 g). Diese Behandlung hat auch den Vorteil, daß sich die Schicht leicht wieder entfernen läßt.

Der rostschützende Einfluß des Kalkes und Mörtels, auch alkalischer Lösungen ist schon in **Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 606** erwähnt.

Als leicht mit Wasser entfernbarer Oxydationsschutz für Eisendrahtziehereien werden bei Rotglut nicht- oder wenigflüchtige, geschmolzene Salze, namentlich Chlorcalcium, Natronwasserglas und Ätznatron als die billigsten und am besten geeigneten, dann aber auch Ätzkali, Kaliwasserglas, Pottasche, Soda, Kochsalz, borsaures Natron und borsaures Kali empfohlen. **(D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 38.)**

Zum Überziehen eiserner oder stählerner Bauteile bringt man zuerst flüssiges oder halbflüssiges Bitumen oder eine korrosionsfeste Farbe auf, überzieht diese Schicht mit einer zu rauhenden Asphaltschicht und bedeckt schließlich mit einem Überzug der Magnesit und Magnesiumchlorid enthält; er haftet durch die Vorbehandlung ohne Benutzung besonderer Befestigungsmittel. **(D. R. P. 323 664.)**

Zur Herstellung einer Rostschutzmasse vermischt man nach **D. R. P. 141 993** faserige, teilweise gemahlene Silicate (Asbest) mit geglühter Magnesia, feuerfesten Farben, gepulvertem Puzzolan, gemahlenem Kork und soviel flüssigem Kaliwasserglas, daß die Masse streichfähig wird.

Zur Herstellung einer Rostschutzfarbe verarbeitet man wasserunlösliches Natriumaluminiumsilicat, das bei der Bauxitverarbeitung mit Alkalien als Rückstand verbleibt (Redmud), mit Öl oder gleichwertigen Farbenbindemitteln. Man kann die Farbe auf das evtl. schon zum Teil angerostete Eisen aufstreichen, da sie vermutlich wegen ihrer anhaltend schwachen Alkalität die Weiterausdehnung des Rostes verhindert. **(D. R. P. 284 637.)**

Nach **C. S. Jonas** erhitzt man zur Herstellung einer rost- und hitzebeständigen Schicht die mit einem Gemenge von Wasserglas und Braunstein überzogenen Eisengegenstände auf Rotglut. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 1281.)** Das Verfahren eignet sich auch zum Bronzieren des Eisens, das man anwärmt und mit einer Suspension von Bronzepulver in Kaliwasserglas überstreicht.

Zum Aufbewahren blanker Eisenteile, die in Verbindung mit Schwermetallen stehen, legt man die Gegenstände in Lösungen von Zink in Ammoniak, Alkalien oder alkalischen Erden

und erzeugt so dauernd alkalische Reaktion, die verzögernd auf die Oxydbildung wirkt. **(D. R. P. 257 300.)**

Eiserne Gegenstände, z. B. Dampfkessel, die Rostansatz zeigen, lassen sich durch rechtzeitiges Einhüllen in Zementmörtel nach **K. Reinhold** noch jahrelang gebrauchsfähig erhalten. **(Tonind.-Ztg. 39, 683.)** Die Kesselwände werden zuerst durch Abreiben mit Quarzsand rauh gemacht und dann mit einer Mischung aus Wasserglaslösung, Quarzpulver, Hammerschlag, Kalk und Ton überstrichen; auf den noch feuchten Überzug wird Schweißsand aufgestreut, die Schicht an der Luft getrocknet und bis zur Rotglühhitze erwärmt. Die Kessel halten die stärkste Rotglühhitze aus, und der Überzug schützt das darunterliegende Eisen vor der Zerstörung durch Schwefeldampf. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1848, 350.)**

Oder: Der Zement wird (ohne Sandzusatz) so dünnflüssig gemacht, als es unbeschadet seiner Bindefähigkeit geschehen kann, und auf das gut vom Rost gereinigte, angefeuchtete Rohr dünn aufgetragen, worauf man ihn erhärten läßt. Nach vollständiger Erhärtung wird der erste Anstrich wiederum angefeuchtet, und der zweite darauf gebracht. Die Ausführung der Arbeit bei großer Hitze oder bei Frost ist nicht zu empfehlen. **(D. Ind.-Ztg. 1874, 467.)** Bedingung ist ferner, daß das Eisen vor der Einbettung rein ist bzw. durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure folgende Neutralisation mit Kalkmilch oder Behandlung im Sandstrahlgebläse gut gereinigt wird. **(Baumat.-Kund. 8, 115.)**

Für eiserne Heißwasserbassins eignet sich nach **Farbe und Lack 1912, 230,** am besten ein Anstrich, der aus Zement und dünner Caseinlösung oder entrahmter Milch besteht und den man nach dem Trocknen (etwa 24 Stunden später) mit einer verdünnten Formaldehydlösung härtet.

Nach **H. Hillig**, Techn. Anstr. Hannover 1908, 102 erhält man säurefeste Anstriche für Eisen entweder aus einem Gemenge von Zement und Leimlösung, das man zweimal aufstreicht, worauf man trocknen läßt und mit einer Lösung von Paraffin in Steinkohlenteeröl überstreicht oder aus einer Mischung von je 20 Tl. Wasserglas und Asbest und 10 Tl. Schwerspat oder aus einer Schmelze von 2 Tl. Kolophonium, 1 Tl. Guttapercha, und Terpentinöl usw.

Wetterbeständige Rostschutzfarben erhält man ferner durch Mischen von 30—40 Tl. Leinölfirnis mit 30 Tl. Zement- und 10 Tl. Kieselsäurepulver neben 20—30 Tl. eines Farbkörpers. Der Zement erhöht die Haltbarkeit des Firnisanstriches ohne seine Streichfähigkeit zu verschlechtern und bewirkt die Bildung von undurchlässigen, wasserdichten, beständigen Silicatschichten. **(D. R. P. 113 242.)**

Gute Wirkung äußern besonders jene zur Verhinderung der elektrolytischen Korrosion des Eisens in Beton aufgetragenen Anstriche, die als Bindemittel gekochte Öle oder Öle enthalten, bei denen die Trocknung mehr durch Semipolymerisation als durch Oxydation erfolgt, ferner Öle, die zu einer matten, nicht hochglänzenden Schicht eintrocknen. Die Pigmente selbst sollen einen rauhen Überzug liefern, den elektrischen Strom nicht leiten und basisch sein oder chromsaure Salze enthalten. Die noch schwach klebenden Anstriche werden dann mit feinkörnigem Sand bestreut, der nach dem Eintrocknen die Bindung mit der Zementschicht bewirkt. **(H. A. Gardner, Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 310.)**

Über die Entrostung des Eisens im Eisenbeton siehe die ausführliche Arbeit von **E. Donath** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1398.**

Die Entrostung der Eiseneinlagen im Beton erfolgt nach verschiedenen Anschauungen entweder durch die Auflösung des Rostes durch Calciumcarbonat, das aus dem hydrolytisch abgespaltenen Kalk des Zementes und Luftkohlensäure entsteht, oder sie beruht auf der Bildung von Tricalciumhydroferrit oder es soll sich aus den von jedem Eisen aufgenommenen Ammoniak und dem Kalkhydrat des Zements Salpetersäure bilden, die den Rost auflöst. **(Baumat.-Markt 11, 551.)** Nach **W. Roeder** scheinen die im Zement vorhandenen Sulfide ähnlich wie ein geringer Gehalt an Schwefelnatrium im Kesselspeisewasser das Rosten der Kesselwände verhindert, auch hier das Eisen rostfrei zu erhalten. **(Tonind.-Ztg. 39, 571.)**

Über Beton als Rostschutz siehe auch **Schömburg, Beton u. Eisen 1913, Heft 4.**

154. Eisenbrünierung. Eingebrannte Kohle- und Schwefelschichten. Schwefelmetallüberzüge.

Zu den Brünierungsverfahren des Überziehens eiserner Oberflächen mit einer rostschützenden und zugleich färbenden Schicht gehören die Kohlungs- und Schwefelungsmethoden, die Inoxydation, das ist die primäre Erzeugung einer Eisenoxydschicht in oxydierend wirkender Verbrennungsgasatmosphäre und die Umwandlung des Überzuges in Hammerschlag (Eisenoxyduloxyd) in einer reduzierend wirkenden Atmosphäre, und schließlich die früher zur Brünierung der Waffen und Rüstungen ausschließlich geübten Färbeverfahren, die mit Säuren, Salzen und Zusatzstoffen ausgeführt werden. In neuerer Zeit kamen noch die Methoden der Eisensilicierung und -nitrificierung (Verstickung) hinzu, weiter ausgebaut wurden die Phosphorsäure-, Chromsäure und elektrolytischen Brünierungsverfahren.

Die künstliche Färbung des Eisens, namentlich die Herstellung von Brünierungen und von Schwarzfärbungen, ist zusammenfassend beschrieben in **Metall 1915, 243** und **1916, 7 u. 18.**

O. Vogel weist in **Stahl und Eisen 1909, 641,** auf die rostverhütenden Eigenschaften der Holzkohle und des Vivianits hin, da Römerfunde auf der Saalburg und an anderen Orten die Konservierungskraft dieser Mittel erwiesen haben.

Nach **Techn. Rundsch. 1906, 673** kann man eiserne, in den Erdboden versenkte Gefäße oder Bottiche, wie sie beispielsweise zur Aufnahme von Öl dienen, am sichersten vor dem Verrosten bewahren, wenn man sie entweder mit einem Holzkohlemantel umgibt, so daß das Erdreich überhaupt nicht mit dem Eisen in Berührung kommt, oder wenn man die Eisengefäße anstreicht und sie noch feucht mit einer dicken Holzkohlenschicht versieht. Umständlicher, aber noch sicherer ist es, einen Asphaltanstrich mit der Stichflamme einzubrennen, wodurch eine innige Verbindung der Eisenoberfläche mit feinverteiltem Kohlenstoff zustandekommt. Auch dann empfiehlt es sich, die Grube vor dem Einstellen des Tanks mit Holzkohlenstücken auszukleiden.

Nach **Werkmeisterztg. 1912** werden gußeiserne Rohre, die zur Einbettung von Kabeln dienen, am besten in der Weise mit einer völlig rostsicheren Oberfläche versehen, daß man sie in rotglühendem Zustande mit Asphaltlack überstreicht, der hierbei verbrennt und eine schwarze festhaftende Kruste bildet. Dieser Überzug kann dann nach dem Abkühlen noch einen zweiten Asphaltanstrich erhalten.

Auch durch Einbrennen eines Anstriches aus Erdwachs und Blauöl, das ist ein sehr kohlenstoffreiches, stark rußendes Erdöl, kann man eine rostschützende Schicht erzeugen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 1450.)**

Zum Schwärzen von Hufeisen kann man sich nach Art der Schmiede eines Stückes Horn bedienen, mit dem man das warme Eisen überstreicht, so daß eine dünne Kohleschicht zurückbleibt und das Eisen vor Verrostung schützt, doch genügt es, zu demselben Zweck ein Rostschutzöl zu verwenden oder die Eisen in warmem Zustande mit neutralem Mineral- oder Vaselinöl zu überstreichen.

Um Eisen mit verschieden gefärbten bronzeartigen Überzügen zu versehen, behandelt man die entfetteten Gegenstände wenige Minuten mit den Dämpfen von konzentrierter Salz- und Salpetersäure bzw., wenn man hellere Tönung haben will, auch noch mit Essigsäuredampf, erhitzt die Stücke dann bis zur Entstehung der Färbung auf 300—350°, reibt sie nach dem Abkühlen mit Vaselin ab und erhitzt nun bis zu dessen beginnender Zersetzung. **(L. Mayer, Dingl. Journ. 248, 249.)**

Zur Bildung einer emailähnlichen Decke auf Eisen behandelt man es zuerst in einem Chlorwasserstoffgasstrom, bis es sich oberflächlich löst und eine dünne, feste anhaftende Graphitschicht entsteht, und dann zur Lösung des Eisenchlorides in einem Dampfstrom. Das getrocknete heiße Stück wird schließlich mit einer Lösung von Kautschuk oder Schellack in Erdöl bespritzt. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 201.)**

Nach **D. R. P. 49 827** läßt sich Eisen gegen Rost schützen, wenn man die Gegenstände zunächst mit Salpetersäure und Schmirgel abreibt, mit Wasser wäscht und in rotglühendem Zustande in Castoröl abkühlt.

Um Schwarzblechartikel mit einem haltbaren, rostsicheren, glänzend schwarzen Überzug zu versehen, reinigt man sie mit Terpentinöl und bringt sie über ein stark qualmendes Feuer; der gleichmäßige dunkle Überzug, der sich bildet, wird nach **D. R. P. 222 526** bei stärkerer Hitze auf demselben Feuer eingebrannt und so haltbar mit dem Gegenstande verbunden.

Um die im Wasser laufenden Teile von Wassermessern gegen Zerstörung widerstandsfähig zu machen, überzieht man die Teile nach **D. R. P. 254 226** mit einer gleichmäßigen dünnen Lackschicht (Ofenlack aus Teerasphalt) und brennt die Masse zur Herstellung eines dünnen emailähnlichen Überzuges bei 250° ein.

Zur Konservierung von Metall gegen Seewasser überstreicht man die mit einer Stichflamme vorgewärmte Fläche mit einem zur Kautschukkonsistenz eingedickten und durch Erwärmung dünnflüssig gemachten Gemisch von Leinöl, Harz und Paraffin und überzieht den erkalteten Überzug mit der Flamme einer Lötlampe, wodurch eine spiegelglatte, homogene, kaum der Erneuerung bedürftige Schicht entsteht. **(D. R. P. 301 827.)**

Zur Oberflächenbehandlung von Schwarzblech für säure- und alkalibeständige Dosenpackungen versieht man die Oberfläche in einmaligem Anstrich mit Asbest enthaltendem Blechlack und Goldkochlack und brennt diesen Anstrich mehrere Stunden ein. Er ist dann ebenso widerstandsfähig, wie wenn man nach dem ursprünglichen Verfahren in drei aufeinanderfolgenden Operationen arbeitet. In Dosen, die mit diesem Lack überzogen sind, kann auch längere Zeit gekocht werden, ohne daß die Oberfläche Risse erhält. **(D. R. P. 313 189** und **313 190.)**

Zur Herstellung eines schwarzen, gegen Rostansatz schützenden Überzuges, der zugleich gegen schwache Säuren und die Wirkung der Atmosphärilien widerstandsfähig ist, entfernt man von dem Gegenstand, der evtl. leicht angerostet sein kann, nur Hammerschlag und Zunder, wärmt die Eisenteile gut an, taucht sie in Lein-, Nuß- oder Baumwollsamenöl und brennt das Öl dann ab. Das Verfahren wird wiederholt bis die schwarze Färbung genügend intensiv ist, worauf man die Gegenstände im Muffelofen auf 300—400° erhitzt. **(Elektrochem. Zeitschr. 22, 28.)**

Nach **A. P. 311 294** wird das zu schützende Eisen in einer Muffel der Einwirkung von Kohlensäure und Schwefeldämpfen ausgesetzt.

Zur Herstellung einer rostschützenden Oxydschicht taucht man die zu schützenden Guß-eisen- oder Schmiedeeisenstücke nach **Zaliwsky, Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 214,** in geschmolzenen Schwefel, der mit Lampenschwarz gemengt ist. Die gebildete Schicht widersteht der Einwirkung verdünnter Säuren und läßt sich gut polieren.

Zum Schwärzen der Säbelscheiden bestreicht man sie nach **Techn. Rundsch. 1911, 708** mit Schwefelbalsam, trocknet die Schicht bei gelinder Wärme über einem Kohlenfeuer und brennt die Stücke schließlich in einer Muffel bei Luftabschluß ein, so daß die schwefel- und kohlenstoffhaltige Schicht nur verkohlt, ohne jedoch zu verbrennen, da in letzterem Falle Flecken entstehen würden. Ebenso eignet sich zum Schwärzen eine 10 proz. Kaliumbichromatlösung, die man ebenfalls über einem nicht rußenden Kohlenfeuer einbrennt. Die zunächst schwarzbraune Färbung wird bei Wiederholung des Verfahrens rein schwarz. Schließlich erhält man eine tiefschwarze Färbung auf den entfetteten gereinigten Säbelscheiden auch durch Einbrennen eines Leinölüberzuges bei dunkler Rotglut.

Zum Verzieren roher Eisenwaren überzieht man die Gegenstände nach **D. R. P. 60 727** mit einem Lack, der aus Kopal, Schwefelleber, Cyankalium, Natriumbicarbonat und einem je nach dem gewünschten Zweck im Feuer veränderlichen oder beständigen Farbstoffe besteht. Dieser Lack wird eingebrannt, dann mustert man mit einer Goldlösung und brennt nochmals ein.

Um Stahl rasch zu brünieren, wird er nach **Ö. P. Anmeldung 4525/10** durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Schwermetallsalzlösungen und Schwefelalkalien mit einem Schwermetallsulfidüberzug versehen.

Zum Brünieren von Stahl und Eisen (zu gleicher Zeit zur Herstellung einer rostschützenden Schicht) überstreicht man die gereinigten und entfetteten Gegenstände nach **Thirault, Dingl. Journ. 155, 431** zweimal mit einer Lösung von Quecksilbersublimat und Salmiak, läßt trocknen und überstreicht nach Entfernung der gebildeten Oxydschicht mittels einer Kratzbürste mit einer Lösung von Eisenchlorid, Kupfervitriol, Salpetersäure in Alkohol und Wasser; dann kommt eine Behandlung mit einer Lösung von Eisenchlorür und Eisenchlorid in Salpetersäure, Alkohol und Wasser und schließlich ein Bad in einer schwachen Schwefelkaliumlösung. Die Aufträge werden öfter wiederholt, zwischen jedem Aufstrich wird stets getrocknet, worauf man den Gegenstand mit heißem Wasser abwäscht und mit Olivenöl einreibt.

Zur Herstellung einer gleichzeitig rostschützenden Färbung auf Eisen und Stahl bringt man nach **D. R. P. 223 085** auf die Oberfläche des Metalles Eisensalze, chromsaure Salze oder solche Schwefelverbindungen auf, die ihren Schwefel bei Berührung mit Metall leicht abgeben (Schwefelaluminium, Schwefelmagnesium) und behandelt mit einem Reduktionsmittel, das organische Basen enthält (Anilin, Anilinsalz), so daß sich die Metallsalze in reduziertem Zustande gegenseitig unter Bildung von Farblacken vereinigen oder mit dem Schwefel zusammen auf der Schwefeleisenschicht in Schwefelfarbstoffe verwandelt werden. Nach einer Ausführungsform bringt man die genannten Stoffe mit einem Bindemittel versehen als Anstrich auf, wobei sich Veränderung und Färbung der Oberfläche in einem Vorgange vollziehen. Da die gewünschte Wirkung schon bei niederen Temperaturen erzielt wird, können auch größere Gegenstände, z. B. fertigmontierte Brücken, mit einer rostschützenden Färbung überzogen werden. Vgl. das Verfahren des **D. R. P. 232 624 [151].**

155. Schwarze Eisen- und Manganoxydschichten durch Oxydation, Einbrennen und Elektrolyse.

Über den Einfluß der Oberflächenbehandlung des Eisens durch primäres Erhitzen auf 750° und sekundäre Behandlung mit Schmirgelscheiben, Schwefelsäure oder Salpetersäure auf die Bildung von Rost siehe **H. A. Richardson,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 325.**

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit eiserner Säurebehälter gegen den Angriff von Säure erhitzt man die Behälter oder das Behältermaterial zur Bildung einer schützenden Oxydschicht im Glühofen unter Luftzutritt auf 800° bis die Sauerstoffaufnahme pro qm 30—40 g beträgt. **(D. R. P. 118 846.)**

Zum Brünieren von Eisen werden die Gegenstände zunächst mechanisch gleichzeitig gereinigt und aufgerauht, dann bei Rotglut mit Wasserdampf oder anderen Sauerstoff abgebenden Gasen behandelt und schließlich noch rotwarm in Paraffin eingelegt **(D. R. P. 164 642).**

Um eiserne Gegenstände mit einem Überzug von Eisenoxyduloxyd zu versehen, werden die Stücke nach **D. R. P. 62 431** zunächst galvanoplastisch mit einem Metall (Gold, Silber, Zinn) oder einer Legierung (Bronze) überzogen, die sich bei ungefähr 1000° verflüchtigt. Man spült sodann in kochendem Wasser und bringt das Stück sofort in einen auf 1000° erhitzten Muffelofen, wo sich das Eisen zwar oxydiert, der schützenden Schicht wegen jedoch nur so wenig Sauerstoff aufzunehmen vermag, daß Eisenoxyduloxyd entsteht; dabei verflüchtigt sich das galvanisch niedergeschlagene Metall, und nach etwa 10 Minuten erscheint das Stück mit einer ungefähr 0,1 mm dicken Schutzschicht überzogen.

Kleine Eisenartikel (oder solche aus Messing, Stahl, Zink, Kupfer) werden zur Erzielung eines billigen, schwarzglänzenden Überzuges in einem hohen, zylindrischen, gußeisernen Topf auf einen Rost gelegt, unter dem der Boden des Kessels etwa 3 cm hoch mit Steinkohlengrus bedeckt ist. Man verschließt den Topf mit einem gut passenden Deckel und erhitzt ihn über einem

Koksfeuer unter einem gut ziehenden Schlot ca. $^1/_4$ Stunde lang bis zur Rotglut des Bodens und der im Topfe enthaltenen Metallgegenstände, nimmt den Topf vom Feuer weg, läßt ihn verschlossen etwa 10 Minuten lang stehen und entfernt den Deckel zum Abdunsten und Abkühlen der jetzt mit einem glänzend schwarzen Überzug versehenen Metallgegenstände. Wird die Verkokung der Steinkohlen zu weit getrieben, so verlieren die Gegenstände ihren Glanz und werden mattschwarz, der Überzug ist dann nicht so zähe und solid. Kleinere Artikel, wie z. B. Haken und Ösen, erhalten diesen Überzug, wenn sie in einer Kaffeetrommel, mit kleinen Stückchen Steinkohlen gemischt, unter stetem Umdrehen genügend lange erhitzt werden. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1871, 217.)**

Der Bowersche Prozeß der Behandlung von gegen Rost zu schützenden Eisenstücken mit Kohlensäure bei hoher Temperatur, so daß Sauerstoff abgespalten wird, der sich mit dem Eisen zu einer schützenden Oxydschicht vereinigt, wurde nach den ersten Angaben, die von **Thirault** herrühren **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1860, 93)**, in der Weise ausgeführt, daß man auf den schmiedeeisernen Gegenständen mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und überschüssiger Luft (mehr als zur Kohlensäurebildung nötig ist) eine dünne Eisenoxydschicht erzeugte, die dann erst durch Kohlenoxyd allein ohne Lufteinwirkung in Eisenoxydoxydul übergeführt wurde. Die Operationen mußten zwischen dunkler und heller Rotglut so oft wiederholt werden, bis die nötige Dicke der Schicht erreicht war. **(D. R. P. 5339.)** Vgl. die Beschreibung von **Lindemann** in **Dingl. Journ. 237, 332.**

Zur Herstellung des Bower - Barff - Überzuges auf Eisen und Stahl verfährt man nach der von **Gesner** angegebenen Modifikation in der Weise, daß man die im Sandgebläse gerauhten Stücke zwischen 500 und 600° kurze Zeit mit wasserstoffhaltigem, überhitztem Dampf behandelt, wodurch die gebildete dünne Eisenoxydschicht reduziert wird, sodann Naphtha oder einen anderen Erdölkohlenwasserstoff in die Retorte einführt, abermals Dampf zuströmen läßt, die auf etwa 400° abgekühlten Stücke in Paraffinöl taucht, das Öl mittels Benzins entfernt und schließlich die Gegenstände lackiert und mit Wachs überzieht.

Nach **A. P. 1 362 213** oxydiert man die vor Rost zu schützenden Gegenstände zwecks Bildung einer Schicht magnetischen Eisenoxydes bei 650° und fixiert den Überzug durch Eintauchen der Ware in ein flüssiges Mittel.

Nach dem Verfahren von **Bradley** bringt man die im Sandstrahlgebläse gereinigten, gegen Rost zu schützenden Eisen- und Stahlgegenstände in einen mit Koks geheizten Muffelofen und leitet während der Erhitzung, je nach der Dicke des gewünschten Überzuges, ungefähr eine Stunde durch ein den Ofen der Länge nach durchlaufendes Rohr Wasserstoffgas ein, das aus über rotglühende Eisenspäne geleitetem Dampf erzeugt wird. Die abgekühlten Gegenstände erhalten dann einen Leinölanstrich zum Schutze des nur schwer abkratzbaren, den atmosphärischen Einflüssen viele Jahre widerstehenden, tiefschwarzen Überzuges von schwarzem Eisenoxyd. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 521.)**

Man kann auch den Eisengegenstand in rotglühendem Zustand während 30 Minuten der Einwirkung von Dampf allein und dann eine Stunde lang der Einwirkung von Kohlenoxydgas allein aussetzen, worauf man ihn nach dieser vorbereitenden Behandlung zur Erzeugung des rostschützenden Eisenoxydüberzuges etwa 5 Stunden in einer Dampf-Kohlenoxydatmosphäre erhitzt. **(E. P. 6872/1888.)**

Nach einem anderen Kohlungsverfahren führt man den in einem kupferausgekleideten Muffelofen auf Rotglut erhitzten Eisen- und Stahlgegenständen zuerst kleine Mengen Gasolin und nach der Carbonisierung, in Gegenwart von Stahl- oder Eisenspänen, Wasserdampf zu, der sich zersetzt, wobei der freiwerdende Wasserstoff sich mit dem Kupfer der Kupferblechauskleidung der Muffel verbindet wodurch auf den gekohlten Eisenniederschlägen ein haltbarer Schutzüberzug entsteht. **(A. P. 900 655.)**

Nach D. R. P. 32 326 werden eiserne Gegenstände, um sie mit einer gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähigen Schicht von Eisenoxyduloxyd zu überziehen, in Ätznatronlösung, die bei 140° siedet, gekocht, worauf man die Gegenstände, die nunmehr eine rein metallische Oberfläche haben, in eine Lösung von Eisenoxyd in derselben starken Natronlauge eintaucht.

Sehr fest haftende dünne, nicht abblätternde Färbungen auf Eisen, die gegen Lauge beständig sind und einen guten Rostschutz bieten, erhält man, wenn man Eisen oder Stahl in die siedende Lösung von Ätznatron und etwas Natriumsuperoxyd in Wasser eintaucht. Je nach der Einwirkungsdauer färbt sich das Eisen dann in dem lebhaft sauerstoffentwickelnden Bade dunkelbraun bis schwarz. Ähnliche Schutzüberzüge erhält man auch mit geschmolzenen Alkalien. **(Th. Mauermayer, N. Erf. u. Erf. 42, 100.)**

Um Eisenteile zu blauen, taucht man sie nach D. R. P. 193 643 in ein Bad von geschmolzenem Salpeter, das sich in einem gußeisernen Topf befindet und erhält so bei einer Badtemperatur von 320° eine lichtblaue, über 320° eine blauschwarze Färbung. Nach dem Abkühlen der Ware wäscht man sie mit Wasser, trocknet, reibt sie mit Öl ein und lackiert ev., wenn der Verwendungszweck es erfordert oder ermöglicht, mit einem Spiritus- oder Zapontauchlack.

Um Flußeisenblechgeschirre zu inoxydieren, tunkt man sie in eine teigartige Masse, die man aus oxydischen Eisenverbindungen, in der Hitze Sauerstoff abgebenden Stoffen, Graphit oder anderen Kohlenstoffarten und Säuren oder Alkalien erhält, und brennt die Masse in feuerbeständigen Kapseln ein. Als sauerstoffabgebendes Agens eignet sich vor allem Braunstein, zum Anrühren des Teiges Salpeter- und Phosphorsäure. Die starke Oxydschicht verhindert in wirksamster Weise das Rosten der Gegenstände. **(D. R. P. 257 299.)**

Nach **D. R. P. 52 481** kann man Eisengegenstände, wenn man sie als positive Elektroden in die Lösung eines Manganoxydulsalzes mit salpetersaurem Ammon einhängt, mit einem haltbaren Überzug von Mangansuperoxyd überziehen.

Eine rostschützende Decke auf Eisen wird nach **D. R. P. 80 491** erzeugt, wenn man es mit Manganoxyd überstreicht und den Gegenstand sodann zur Umwandlung des Oxydes in Manganoxyduloxyd auf 800° erhitzt. Gleichzeitig bildet sich auf dem Eisen eine Schicht von Eisenoxyduloxyd.

Ein elektrolytisches Brünierverfahren für Stahl, Guß- und Schmiedeeisenstücke, die man als Anoden in siedendem Wasser mit einem Strom von 2 Volt Spannung galvanisch behandelt, so daß sich schwarzes Eisenoxyduloxyd niederschlägt, ist in **D. R. P. 37 596** beschrieben. Durch wiederholte Behandlung und zwischenliegende Abbürstprozesse erhält man ebenholzschwarze Schichten.

Nach einer billiger ausführbaren Modifikation des Bower-Barff-Prozesses elektrolysiert man den Gegenstand unter Benutzung einer Eisenblech- oder Kohlenanode in einer heißen Lösung von 450 g Eisensulfat, derselben Menge Salmiak und 57 g weißem Arsenik in 3—4 l Wasser elektrolytisch, doch erfordert die Methode besondere Geschicklichkeit. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2184.**)

Nach einem von **Sestini** und **Rondelli** angegebenen, namentlich für Zwecke der Waffenfabrikation geeigneten galvanischen Oxydationsverfahren elektrolysiert man den Gegenstand als Kathode in einer konzentriert alkalischen Eisenoxydlösung mit Verwendung einer Eisenanode und erhält so unter Zwischenbildung eines Natriumferrits und unter dem Einfluß des entstehenden Wasserstoffes eine vollkommen blanke Oberfläche dadurch, daß sich auf dem Gegenstand Eisen abscheidet, das in einem eigenartigen Zustand besonders weitgehender Oxydationsfähigkeit zur Abscheidung gelangt. An der Anode geht während des Prozesses Eisen in Lösung und hält so die Konzentration des Bades aufrecht. Kehrt man nun den Strom um, so wird das vorher reduzierte Eisenmetall in außerordentlich festhaftendes schwarzes magnetisches Oxyd umgewandelt, das den Rostschutz bewirkt. Durch Änderungen in der Temperatur, Konzentration und Stromdichte des Bades vermag man durch Bildung anderer Eisenoxyde verschiedene Färbungen von Violettblau, Braunrot bis Gelb zu erzeugen, so daß dieses Verfahren, das ebenso zur Schwarzfärbung von Kupfer und seinen Legierungen dienen kann, auch zur Dekorierung von Eisen- und Metallgegenständen herangezogen wird. (**L. Revillon, Zentralbl. 1920, II, 185.**)

156. Eisenfärbeverfahren, Metalloxydschichten, Brünierungspräparate.

Über das Brünieren von Eisen siehe den Artikel in **Metallarbeiter 1883, 332,** besonders sei auf die zahlreichen Vorschriften in der Arbeit verwiesen.

Zur Herstellung der zum Brünieren der Gewehrläufe dienenden sog. Zinkbutter wird Zink in Salzsäure aufgelöst in der Art, daß noch Zink ungelöst zurückbleibt; die Lösung wird soweit eingedampft, bis ein Tropfen davon, auf einen kalten Körper getröpfelt, erstarrt. 3 Tl. dieses Zinkchlorids mit 2 Tl. Olivenöl gemischt, bilden die Salbe zum Brünieren. Das vorher gereinigte Rohr wird vor dem Einreiben mit dieser Zinksalbe erwärmt und die Salbe mittels feiner Leinwandläppchen aufgetragen. Auch nachstehende Flüssigkeit liefert nach **Lintner** sehr gute Resultate: 1 Tl. trockenes Zinkchlorid (Zinkbutter) und 2 Tl. krystallisierter Kupfervitriol werden in 48 Tl. Wasser gelöst, worauf man der Flüssigkeit solange tropfenweise Salzsäure hinzusetzt, bis sie klar erscheint. Mit dieser Flüssigkeit werden die vorher gut zu reinigenden Rohre nacheinander 12—14 mal überstrichen. **Lintner** zitiert außerdem in seiner Abhandlung (**Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1859, 307**) noch andere Vorschriften, z. B. jene von **Storch,** der sich der Stahlschen alkalischen Eisentinktur bediente.

Nach **P. Weißkopf, Dingl. Journ. 213, 358** kann man Eisen dauerhaft grün bronzieren, wenn man die Gegenstände in gut geputztem und getrocknetem Zustande mit einer Lösung von 1 Tl. harzsaurem Silberoxyd in 20 Tl. Lavendelöl überstreicht und nunmehr rasch auf 150° anwärmt. Die grüne Farbe kommt bei der richtigen Temperatur zum Vorschein, so daß eine Überhitzung ausgeschlossen ist. Nimmt man statt des Lavendelöles venezianischen Terpentin oder geht man von einer Kolophoniumlösung in Lavendelöl aus, so erhält man Bronzetöne, die bei der ev. folgenden galvanischen Verkupferung als Reservage dienen und ein Niederschlagen des Kupfers auf diesen bronzierten Stellen verhindern.

Zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln, besonders gegen Rostbildung, verarbeitet man Metallverbindungen, die sich in Äther, Ätheralkohol, Schwefelkohlenstoff und in Ölen lösen, jedoch von Sauerstoff und Kohlensäure nicht angegriffen werden und nicht zur Herstellung ölsaurer und harzsaurer Metalloxyde Verwendung finden, mit Ölen verschiedener Abstammung oder ihren Oxydations- und Destillationsprodukten, Wachs, Harz, Teer, Tran, Erdöl, Kautschuk, Asphalt, Holzteer, Anilin u. dgl. Man mischt also z. B. eine Lösung von 3 Tl. Antimonpentachlorid in 20 Tl. Schwefelkohlenstoff mit 40 Tl. Öl oder 2,5 Tl. Zinntetrachlorid mit 50 Tl. Öl usw. Die nach evtl. Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen Produkte schützen Metalloberflächen gegen Lufteinwirkung. (**D. R. P. 277 604.**) Vgl. **[158].**

Eine sehr schöne mattgraue Brünierung auf Eisen- und Stahlgegenständen wird nach **Sauerwein** auf nachstehende Weise erhalten: 2 Tl. Eisenchlorid, 2 Tl. Antimonchlorid und 1 Tl. Gallussäure werden in 4—5 Tl. Wasser gelöst; man streicht auf, läßt an der Luft trocknen und wiederholt diese Operation öfters; zuletzt werden die Gegenstände mit Wasser abgespült, getrocknet und mit Leinölfirnis abgerieben. Die Brünierung wird um so dunkelgrauer, je öfter die Operation des Einreibens mit obiger Beizflüssigkeit wiederholt wurde. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862 1028.)**

Durch Behandlung von Eisengegenständen mit einer Lösung von 20 Tl. Antimontrichlorid und 10 Tl. Tannin in 40 Tl. Wasser kann man ihnen nach Seifens.-Ztg. 1911, 286 eine dauerhafte braune Färbung verleihen.

Zum Brünieren von Gewehrläufen diente früher eine Mischung von Salz- und Salpetersäure mit der wässerigen Lösung eines Kupfersalzes. Auch ein Gemenge von Antimonbutter und Olivenöl wurde empfohlen. **Janicot** gab folgende Vorschrift: $4^1/_2$ Tl. Eisenvitriol werden in 100 Tl. Wasser gelöst und der Lösung einige Tropfen Salpetersäure und Schwefeläther hinzugesetzt. Um die Wirkung dieser Flüssigkeit zu beschleunigen, da das Färben der Läufe mittels derselben einige Tage länger dauert als sonst, genügt es, der Flüssigkeit etwas mehr Äther oder $^1/_2$ Tl. Salpetersäure von 36° Bé hinzuzusetzen. **(Gewerbebl. f. Württemberg 1850, 184.)**

Nach einem Referat in Seifens.-Ztg. 1912, 1118 ist eine besonders geeignete Brünierungsflüssigkeit für Gewehrläufe eine Lösung von 315 Tl. Eisenvitriol, 168 Tl. konz. Eisenchloridlösung und 30 Tl. salpetersaurem Kupfer in 1 l Wasser.

Nach **C. Puscher, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1883, 91** erhält man einen schwarzen, glänzenden Überzug auf blankem Eisen durch Bestreichen der Gegenstände mit einer Auflösung von 20 Tl. Eisenvitriol und 1 Tl. Salmiak in 60 Tl. Wasser, worauf man die Gegenstände zur Entwicklung der Farbe erhitzt.

Nach **L. Mayer, Dingl. Journ. 248, 249** überzieht man Eisengegenstände in der Weise mit bronzefarbenen Überzügen, daß man die blank geputzten, entfetteten Gegenstände während 2—5 Minuten den Dämpfen gleicher Teile Salpeter- und Salzsäure aussetzt und sie dann bei Vermeidung jeder Berührung auf 300—350° erhitzt. Die gefärbten Eisenteile werden dann abgekühlt, mit Vaselin eingerieben, bis zur Zersetzung des letzteren erhitzt, abgekühlt und abermals mit Vaselin eingerieben. Läßt man neben den Mineralsäuredämpfen auch noch Essigsäuredämpfe mit einwirken, so erhält man nicht hellrotbraune, sondern bronzegelbe Färbungen, so daß man es in der Hand hat, durch bestimmte Mischungen der Säuren jede gewünschten Farbton zu erzeugen.

Zur Herstellung einer rostsicheren, gefärbten Oberfläche auf Stahl werden die mittels Sandstrahlgebläses mattierten Gegenstände nach **Metalltechn. 1913, 80** in eine Lösung von 100 g entfetteter Stahlspäne in 300 g 40gräd. Salpetersäure und 200 g Salzsäure unter Zusatz einer Lösung von 20 g Kupfervitriol, 5 g Eisenvitriol, 200 g Eisenchloridlösung und 5 g Quecksilbersulfat in 1 l destilliertem Wasser getaucht. Die getrockneten Gegenstände werden in einer Lösung von 1 g Kupfercarbonat in 1 l Wasser unter Druck abgekocht, gewaschen, getrocknet und mit Drahtbürsten behandelt. Das Verfahren wird wiederholt. Dieses dem „Diamantschwarzoxyd" ähnliche Präparat ist unter dem Namen „Ferroxydin" bekannt.

Zur Herstellung rostsicherer Überzüge auf Eisenbestandteilen der Schweizer Uhren verwendet man nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1914, 258** eine Lösung von 27 g Salpetersäure, 7,5 g Salzsäure, 7,5 g Kupfersulfat und 333,5 g Eisenchlorid in 2 l Wasser.

Nach Ph. Hess, Dingl. Journ. 221, 94 wird Stahl mit einem schwarzen glänzenden Metallüberzug versehen, „oxydiert", wenn man den entfetteten Gegenstand genau 10 Sekunden in eine Lösung einhängt, die man aus 10 g Kupfervitriol, 1000 ccm Wasser, 15 g Zinnchlorür und 20 g reiner Salzsäure bereitet. Man spült ab und hängt den Gegenstand 2—3 Minuten in ein zweites Bad, das aus 1,5 kg unterschwefligsaurem Natron und 75 g reiner Salzsäure in 1 l Wasser besteht. Das erste Bad ist haltbar, die Wirksamkeit des zweiten kann vor jedesmaligem Gebrauch durch Zusatz von Salzsäure wiederhergestellt werden. Schließlich wird getrocknet und die Gegenstände zeigen eine haltbare, schwarze Farbe. Das Verfahren eignet sich nach **D. R. P. 81 561** besonders zum Schwarzfärben entfetteter und von der Oxydschicht befreiter Stahlnadeln.

Nach dem alten Verfahren des „Argentierens" bestrich man die mit salpetersaurem Zinnoxydul gebeizten und entkohlten Eisengegenstände mit einem Gemisch von Metall-Ammoniumdoppelsalzen mit Teer, Leinöl, Terpentin und gelöschtem Kalk. Bei gleichzeitiger Anwendung mehrerer Metalle in einem Legierungsverhältnis erhielt man „Argentiersalze", die auf den Eisengegenständen verschieden gefärbte Überzüge erzeugten. Die Gegenstände wurden schließlich ausgeglüht, zur Bloßlegung des Metallüberzuges in lauwarmes Wasser gelegt und poliert. **(Dingl. Journ. 149, 107.)**

Auch durch Eintauchen des betreffenden Gegenstandes in das heiße saure Bad eines Mangansalzes wird die Eisenoberfläche gegen feuchte Luft unempfindlich gemacht. Über die Verwendung von Natriumferrat bzw. von Salzen der Kupfersäure als Rostschutzmittel siehe die Angaben von **K. Eyrainer** in **Metall 1920, 145.**

Nach Metalltechn. 1913, 136 taucht man eiserne Gegenstände zur Herstellung einer schönen Altsilbertönung in eine wässerige Lösung von 10 g Weinstein und 45 g Salzsäure in 1 l Wasser, der man eine Lösung von 3 g Wismutnitrat in 10 g konzentrierter Salpetersäure hinzufügt.

Zum Überziehen von Gewehrläufen mit einer Bleisuperoxydschicht hängt man die Läufe in gut gereinigtem Zustande nach D. R. P. 54 847 als Anode in eine ammoniumnitrathaltige Lösung von Bleinitrat.

Zur Herstellung einer **schwarzen**, gegen Rost schützenden Färbung auf Eisen verwendet man nach **D. R. P. 56 720** ein Bad, das in 1000 Tl. Wasser 1 Tl. molybdänsaures Ammon und 10—20 Tl. salpetersaures Ammon enthält, und galvanisiert mit einem Strom, dessen Dichte 0,2—0,3 Amp. pro qdm beträgt.

Um Stahlteile zu schwärzen taucht man die vorher verkupferten Gegenstände nach **Techn. Rundsch. 1913, 270** in eine etwa 100° heiße Lösung von 1% Kaliumpersulfat in 5proz. Ätznatronlösung ein. Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung bildet sich zunächst eine Kupferoxydul-, dann eine schwarze Kupferoxydschicht, die besonders widerstandsfähig ist, wenn man nach Aufhören der Sauerstoffentwicklung abermals Persulfat einträgt. Das Verfahren hat den Vorteil, daß man es für Gegenstände anwenden kann, die keine große Erhitzung vertragen, doch entsteht ein tiefes, mattes Schwarz nur dann, wenn man die Gegenstände vor dem Mattieren mit dem Sandstrahlgebläse behandelt.

Nach **Techn. Rundsch. 1908, 506** kann man Stahl auch ohne Anwendung von Hitze blau färben, wenn man den Gegenstand in eine schwach salpetersaure Lösung von selenigsaurem Kupfer taucht. Der erhaltene, schlecht haftende dunkelschwarze Niederschlag muß allerdings nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol über einer Gasflamme getrocknet werden, um ihn zu befestigen. Schließlich reibt man mit einem Tuche ab und erhält je nach der Zusammensetzung des Bades eine bläulich- oder glänzend-schwarze Färbung. Ein solches Bad wird z. B. hergestellt durch Lösen von 10 g seleniger Säure, 10 g Kupfervitriol und 4—6 g Salpetersäure in 100 ccm Wasser.

Um Eisen, aber auch andere Metalle und Metallegierungen gegen Oxydation zu schützen, überzieht man das Metall mit den Lösungen von Nitraten des Thoriums, Aluminiums, Magnesiums, Zirkons und des Chroms im Gemenge mit Dextrin, Gummi, Leim oder Schellack usw., erhitzt dann das Metallstück auf Rotglut oder noch höher und erhält so eine Oxydschicht des betreffenden als Salz verwendeten Metalles, die beim Erhitzen auf Hellrotglut oder Weißglut und beim folgenden Erkalten nicht abspringt. **(D. R. P. 272 451.)**

Um Eisen mit einer rostschützenden, braunen glänzenden Schicht zu überziehen, taucht man den polierten, entfetteten Gegenstand etwa 10 Minuten in die 150° warme alkalische Lösung von Pikrinsäure (100 Tl. Wasser, 84 Tl. Ätznatron und 16 Tl. Pikrinsäure) und wäscht ihn ab. **(D. R. P. 292 603.)** Nach einer Mitteilung des Erfinders in **Z. d. Ver. d. Ing. 63, 153** taucht man die zu schwärzenden Gewehrteile oder Fahrradbestandteile 50 Minuten in ein, je nach der Zusammensetzung zwischen 107 und 129° siedendes Bad von Natronlauge und Pikrinsäure und behandelt die Stücke dann mit heißem Wasser, einer Öl-Erdölmischung und Sägespänen nach.

157. Phosphorsäureverfahren.

Die Anwendung der Phosphorsäure zur Bildung einer rostschützenden Eisenphosphidschicht wurde erstmalig in einem aus dem Jahre 1864 stammenden englischen Patent von **Ch. de Bussy** beschrieben. Nach diesem Verfahren wurde das auf Rotglut erhitzte Eisen der Wirkung von Phosphor- oder auch Arsen- oder Antimondämpfen ausgesetzt oder es wurden die Eisenteile in mit saurem Kalkphosphat imprägnierten Koksstaub eingebettet in Öfen erhitzt. Später wurde auch die Anwendung von sauren Phosphaten des Mangans oder Calciums oder die Behandlung des Eisens mit Dämpfen von Metaphosphorsäure zur erfolgreichen Verhinderung der Eisenrostbildung vorgeschlagen. Speziell beim Parkerprozeß bringt man die Gegenstände in die erwärmte Lösung von saurem Eisenphosphat, nimmt sie, wenn zwischen Eisen, Phosphatüberzug und der Lösung Gleichgewichtszustand eingetreten ist, heraus, trocknet sie und ölt die Oberflächen ein. **(Ch. H. Proctor, Zentralbl. 1919, II, 573.)**

Besonders rostverhindernde Eigenschaften zeigen Verbindungen von Phosphorsäure mit Ölen, die man durch Behandlung von Ricinusöl oder Wollfett mit Phosphorsäureanhydrid bei Zimmertemperatur erhält. Diese Verbindungen lösen sich in Benzol oder Alkohol und können in dieser Form den üblichen Rostschutzfirnissen zugesetzt werden. **(Chem.-Ztg. 1922, 576.)**

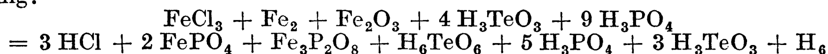
Nach **D. R. P. 209 805** taucht man Eisen- oder Stahlgegenstände, um sie mit einer gegen Rost widerstandsfähigen Schicht zu überziehen, in eine heiße Lösung von 28 g Eisenfeilspänen und 113 g Phosphorsäure in 4500 ccm Wasser, dampft sodann, ohne den Gegenstand herauszunehmen, auf 1/7 des ursprünglichen Volumens ein, trocknet und ölt. Um den Gegenstand mit phosphorsaurem Eisen zu überziehen, kann man die Lösung auch mit Hilfe des elektrischen Stromes zersetzen, wobei der Gegenstand als Kathode eingeschaltet wird. Die ursprünglich grünschwarze Färbung des Eisens wird nach dem Trocknen und Ölen grauschwarz. Siehe **E. P. 22 743/1909.**

Die Schwärzung (rostsicherer Überzug) von Schreibmaschinenteilen durch halb- bis dreistündiges Einhängen der Gegenstände in eine kochende Lösung von 2½ l Phosphorsäure, 1 kg Eisenfeile und 2½ l Wasser (schließlich verdünnt mit 225 l Wasser) ist in **Chem.-Ztg. Rep. 1914, 258** beschrieben.

Zur Herstellung einer Rostschutzschicht auf Eisen oder Stahl behandelt man die Gegenstände mit einer Lösung von Zink in Phosphorsäure oder mit saurem Zinkphosphat oder einem Gemenge von Zinkphosphat und Eisenphosphat, das man erhält, wenn man Eisenfeilspäne und Zinkstücke in Phosphorsäure löst. Der erhaltene Schutzüberzug ist infolge der Anwendung verdünnter

Lösungen gleichmäßiger, festhaftender und rostschützender als die nach dem üblichen Phosphorsäureverfahren ohne Metallzusatz erhaltenen Überzüge. **(D. R. P. 248 856.)**

Nach **D. R. P. 229 173** ist es zweckmäßig, der siedenden Phosphorsäurelösung Eisenchlorid, und tellurige (oder eine andere reduzierend wirkende) Säure beizufügen, um einen festhaftenden, das Rosten des Eisens verhindernden Überzug zu erhalten. Größere Gegenstände werden auf 150—200° erhitzt und mit diesem Gemisch evtl. unter Zusatz von Kalksalzen bestrichen, kleinere Gegenstände werden eingetaucht. Die Wirkungsweise des Verfahrens, bei dem man sich z. B. einer Lösung von 9 Tl. Phosphorsäure, 3 Tl. Eisenchlorid und 4 Tl. telluriger Säure in 180 Tl. Wasser bedient, und die Gegenstände während dreier Stunden auf 110° erhitzt, wird durch die Gleichung:



$$FeCl_3 + Fe_2 + Fe_2O_3 + 4\,H_3TeO_3 + 9\,H_3PO_4$$
$$= 3\,HCl + 2\,FePO_4 + Fe_3P_2O_8 + H_6TeO_6 + 5\,H_3PO_4 + 3\,H_3TeO_3 + H_6$$

wiedergegeben.

Zur Herstellung einer rostsicheren Decke auf Eisen taucht man die Gegenstände nach **D. R. P. 265 249** während 30—90 Minuten in eine heiße Lösung von 2,25 l flüssiger, konzentrierter Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,5 und 1,36 kg Mangandioxyd in 540 l Wasser. Die getrockneten Gegenstände werden dann nach Bedarf geölt. **(D. R. P. 265 249.)**

Zur Erzeugung eines rostsicheren Überzuges auf Eisen und Stahl arbeitet man nach einem Referat in **Metallarbeiter 1917, Nr. 13/14** in folgender Weise: Phosphorsaures Mangan wird bis zur Sättigung in Phosphorsäure gelöst. Man erhält das Salz durch Auflösen von Mangansulfat oder Manganchlorid in Wasser und Hinzufügen einer gleichen Menge von phosphorsaurem Natron. Der entstehende Niederschlag wird ausgewaschen, bis er praktisch frei von Sulfaten bzw. Chloriden ist und kann getrocknet werden, oder man verdünnt die Lösung bis auf einen Säuregehalt von etwa $^1/_{10}$%, erhitzt sie beinahe bis zum Kochen, taucht die Metallgegenstände ein und läßt sie 1—3 Stunden in der Flüssigkeit liegen, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet und die Oberfläche des Metallgegenstandes in basisches Phosphat umgewandelt ist. Schließlich wird der Metallgegenstand getrocknet, eingeölt oder auf andere Weise je nach Wunsch behandelt.

Durch den Zusatz von Braunstein zu der 0,75proz. Ferrophosphat enthaltenden Lösung von Phosphorsäure wird das Ferrophosphat zum Teil in die Ferriform übergeführt und es entsteht demnach ein basisches Ferroferriphosphat als Schutzschicht. Zugleich bildet sich jedoch auch ein Manganphosphat, das ebenfalls rostschützende Eigenschaften besitzt. Das Mangansuperoxyd zeigt demnach nicht nur katalytische Wirkung, sondern tritt auch selbst in die Reaktion ein, obwohl der rein oxydative Teil des Vorganges auch durch Luft oder ein anderes Oxydationsmittel bewirkt werden kann. Die erhaltenen Schutzüberzüge geben einen sehr widerstandsfähigen Rostschutz, werden jedoch durch die Sherardisier- oder Galvanisierschichten an Dauerhaftigkeit übertroffen. Wichtig ist bei diesem Parkerprozeß, daß die zu behandelnden Werkzeuge oder Maschinenteile völlig frei von den von der Beize herrührenden Sulfaten sind, so daß man die Gegenstände vorher zweckmäßig mit Sand abreibt. Zum Schluß taucht man die überzogene Ware zur Überführung der dunkelgrauen Schichtfarbe in eine schwarze, in heißes Paraffinöl. **(L. E. Eckelmann, Zentralbl. 1920, II, 672.)**

Zur Schwärzung von Metallen, die mit einer Eisenphosphatschicht versehen werden, behandelt man die Gegenstände darauf in einer Flamme, die mit einer Mischung von Petroleum, Holzkohle, Kochsalz, Ammoniak und Terpentinöl genährt wird. Die so erhaltene schwarze Schicht ist absolut widerstandsfähig und erhält durch leichte Reibung einen vollkommenen Glanz. **(D. R. P. 274 861.)**

Zur Erzeugung einer rostsicheren Schicht behandelt man die Eisen- oder Stahlgegenstände mit einer aus Phosphorsäure, Calcium, Zink und Metalloxyden unter Zusatz von Wasser hergestellten Mischung. Das Calcium bildet Calciumphosphat und durchsetzt dann, die Verbindung mit dem Eisen befördernd, die Metallphosphatschicht. **(D. R. P. 313 578.)**

Der Arbeitsprozeß bei der Herstellung rostschützender Phosphatschichten auf eisernen Gegenständen läßt sich übrigens dadurch erheblich abkürzen, daß man die Phosphorsäure oder die Phosphatlösung, z. B. durch Zusatz von Schwefelsäure, stets auf dem erforderlichen Aciditätsgrade erhält. **(D. R. P. 305 677.)**

158. Chromverbindungen. Eisenrostschutzpräparate.

Für die Wirkungsweise der Chromverbindungen, und zwar nicht nur zusammen mit Alkalien, sondern auch allein in Salzform als Rostschützer, fehlt es bisher an einer genügenden Erklärung, während man bei der Wirkung der Alkalien weiß, daß diese die Konzentration der Wasserstoffionen verringern und dadurch etwa in Form des im Zement enthaltenen Calciumhydroxydes verzögernd oder hindernd auf die Rostbildung wirken. Nach **P. Rohland** sind es in jenen Chromverbindungen die Chromi- und Chromationen, die den Schutz ausüben. **(Elektrochem. Zeitschr. 21, 203.)**

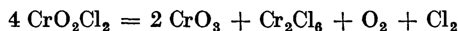
Nach **C. Puscher, Kunst u. Gew. 1883, 91** erzeugt man einen billigen, dauerhaften, bronzeschillernden, braunschwarzen Überzug auf blanken Eisenwaren durch Eintauchen in eine konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat. Die Gegenstände werden schnell getrocknet und in einem heißen Raum oder über Holzkohlenfeuer erhitzt, bis nach 1—2 Minuten die Chromsäure reduziert ist. Je nach der Temperatur erhält man nach dem folgenden Abspülen mit Wasser eine gelbe bis tiefschwarze Färbung. Wenn nötig, wird das Verfahren 2—3mal wiederholt.

Über das Rostschutzmittel „Chromol", das in die Poren des Eisens eindringen und so einen chemischen Schutz ausüben soll, siehe J. Boeck, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, 224.

Zur Herstellung derartiger Anstrichmassen benützt man die spezifischen Eigenschaften der Verbindungen des sechswertigen Chroms, das Eisen zu passivieren und sein Rosten zu verhüten. Man erhitzt z. B. 50 Tl. Zinkchromat und 3 Tl. Mangancarbonat mit 100 Tl. Leinöl während 30 Minuten auf 250°, verdünnt das Produkt mit 150 Tl. Leinöl und setzt 15 Tl. der Masse allmählich unter Rühren 85 Tl. eines Teer-Asphaltgemenges zu. **(D. R. P. 248 292.)**

Um Eisen vor der Oxydation zu schützen, überzieht man es nach D. R. P. 272 451 mit einem Gemenge von Chrom-, Zirkon-, Aluminium-, Magnesium- oder Thoriumnitrat mit Dextrin, Gummi arabicum u. dgl. Der eingetrocknete Überzug wird bei Rotglut eingebrannt.

Zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln, insbesondere gegen Rostbildung und zur Verwendung als Schiffsbodenfarben, behandelt man Leinöl, Firnis oder andere Öle, Fette, Wachse oder ihre Ersatzprodukte mit Chromylchlorid oder einem anderen chromsauren Salz, das in den genannten Stoffen löslich ist. Bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels zur Erzielung einer gemäßigten Reaktion (Toluol, Nitrobenzol, Chloroform) erhält man ein klares, dickflüssiges, grünviolettes Öl bzw. einen Firniß, die sich in dieser Form als Rostschutzmittel eignen. Um das bei der Reaktion nach der Gleichung



$$4\,CrO_2Cl_2 = 2\,CrO_3 + Cr_2Cl_6 + O_2 + Cl_2$$

frei werdende Chlor zu entfernen, schüttelt man das gewonnene Öl mit Wasser aus. Nach dem Zusatzpatent kann man an Stelle der öl- bzw. fettlöslichen Halogenverbindungen des Chroms auch Chromsäure, Überchromsäure oder die aus Chromylverbindungen in der Wärme erhaltenen Zerfallsprodukte anwenden, so z. B. das beim Aufbewahren von Chromylchlorid unter Chlorentwicklung entstehende Trichromylchlorid. Schließlich kann man diese Ölchromverbindungen auch mit in organischen Lösungsmitteln löslichen Metallverbindungen (Mn-, Sb-, Sn-, Hg-, Zn-, Cu-Salze) mischen oder die Einwirkungsprodukte jener Chromylverbindungen auf diese Metallsalze zur Gewinnung der Ölchromverbindungen verarbeiten. Die auch mit chloriertem oder phosphoriertem Öl herstellbaren Präparate werden vor der Anwendung evtl. in Anilin oder geeigneten Kohlenwasserstoffen gelöst. So erhält man z. B. **durch Einwirkung von 1 Tl. Chromylchlorid auf 20—30 Tl. fette oder ölige Substanzen (Leinöl, Wachs, Asphalt, Holzteer, Petroleum, Fischtran) bei Gegenwart von 30—40 Tl. Toluol oder Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel nach Abdestillieren dieses Lösungsmittels eine festhaftende Rostschutzanstrichfarbe. (D. R. P. 274 036** und **274 657.)**

Zur Herstellung von leicht abwaschbaren oder abreibbaren Rostschutzfetten emulsioniert man Fette oder Öle mit einer wässerigen Lösung von Chromsäure oder deren Salzen, die befähigt sind, das Eisen passiv zu machen. **(D. R. P. 276 122.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man als Träger für die wässerige Lösung der wirksamen Chromsäure Klebstoffe, Bindemittel und Anstrichmassen aller Art oder Wasserglas, Zement, Gips, Teer, Dextrin usw., verreibt also z. B. 100 Tl. Permanentweiß (Bariumsulfat) mit 5 Tl. Leimpulver und 80 Tl. einer 10proz. Kaliumbichromatlösung zu einer Paste. Die Leimfarbe wird durch die vorhandenen chromsauren Salze überdies noch gehärtet, so daß die Farbe widerstandsfähig gegen Wasser wird. **(D. R. P. 285 708.)**

Zur Herstellung eines gemischt oxydischen Schutzüberzuges auf Eisengegenständen taucht man sie in Schmelzen, die aus Gemischen von Alkalichromat und Chromsäure oder direkt aus Alkalisalzen der Polychromsäuren hergestellt werden. Die Schmelze darf, da sie leicht Sauerstoff verliert, nicht überhitzt werden, liefert jedoch bei Beachtung dieser Vorsichtsmaßregel in einigen Minuten einen rostbeständigen Chromoxyd-Eisenoxydüberzug, während man sonst tagelang mit Brünierungsbeizen behandeln muß. **(D. R. P. 298 207.)**

159. Nitrid- und Silicidrostschutzüberzüge.

Nach einem alten Verfahren (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 392) taucht man Eisengegenstände, um sie mit einem rostsicheren Überzug zu versehen, zunächst 1—5 Minuten in ein Bad von geschmolzenem Blutlaugensalz und Chlorkalium, bringt sie dann in siedendes, etwas Cyankalium enthaltendes Wasser, wäscht ab, trocknet bei Luftabschluß und taucht zweimal in Teer. An Ort und Stelle, also z. B. nach dem Einbau der Eisenteile in die Konstruktion, folgt noch ein zweimaliger Teeranstrich.

Einen sehr guten Rostschutz gewährt nach D. R. P. 82 886 eine Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure (oder der Ferricyanwasserstoffsäure in Verbindung mit einer starken Säure). Das Eisen wird oberflächlich gelöst und es bilden sich unlösliche Doppelsalze, die den Rostschutz bewirken. Nach Zusatz D. R. P. 86 672 werden statt der wässerigen Lösungen der Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure alkoholische oder alkoholisch wässerige Lösungen mit oder ohne Zusatz von Ölen benützt, um die Salze gleichmäßiger auf die gegen Rost zu schützenden Eisengegenstände aufbringen zu können.

Zur Vermeidung der Oxydation kann man das Eisen in geformtem Zustande oder das Eisen des Erzes durch Zuführen von getrocknetem Ammoniakgas mit einer dünnen Eisennitridschicht überziehen. Wesentlich ist, daß die Ammoniakzufuhr direkt auf die reduzierten Eisenteilchen erfolgt, so daß festhaftende Schichten entstehen. Nach erfolgter Umhüllung kann man dann die Masse wie üblich schmelzen oder weiterverarbeiten. **(D. R. P. 89 313.)**

Nach D. R. P. 271 568 erhitzt man einen gebeizten oder mit Oxydhaut versehenen Eisengegenstand, um ihn rostbeständig zu machen, in einer Ammoniakatmosphäre auf Temperaturen über 400° und erhält so oder bei Anwendung anderer Stickstoffverbindungen eine rostschützende Schicht aus Eisennitrid.

Die so in trockenem oder feuchtem Ammoniakgas gewonnene azotierte Eisenschicht gibt dem Eisen ein mattes, silbergraues Aussehen und schützt es in hohem Maße gegen Rostangriff. Ebenso wie Ammoniak kann man auch dessen Verbindungen, besonders Hydrazin, Amine und Imide, verwenden, doch muß zu starke Azotierung vermieden werden, da die Oberfläche der Stücke sonst spröde wird. **(D. R. P. 271 568.)**

Zur Herstellung eines rostschützenden Stickstoffeisenüberzuges erhitzt man die Gegenstände mittels durchgeleiteten elektrischen Stromes auf Weißglut und taucht sie in eine Nitrid bildende Flüssigkeit, die durch Verdampfung eine Nitrid bildende Atmosphäre erzeugt. Man arbeitet also z. B. nach dem Lagrange-Hohoschen Verfahren mit Ammoniak als elektrisch leitende und Nitrid bildende Flüssigkeit. Die Ammoniakgashülle wird in einem als Anode dienenden metallischen Gefäß erzeugt, in das der mit Nitrid zu überziehende Gegenstand mit dem negativen Pol verbunden eingetaucht wird. Nach dem Glühen läßt man den Gegenstand im Elektrolyten selbst oder in Ammoniakgas erkalten. **(D. R. P. 284 803.)**

Nach einer neueren Angabe bestreicht man die Eisengegenstände mit einer Lösung bzw. Mischung von Natriumnitrid in Glycerin bzw. mit Vaselin. **(D. R. P. 319 855.)**

Nach **D. R. P. 324 887** wird die Oberfläche des Eisens, ehe man sie mit der Nitridschicht überzieht, entkohlt. Man erhitzt den Grauguß z. B. in einem Gemisch von Luft und Kohlensäure einige Zeit auf 670—700°, so daß sich eine Ferritschicht bildet, die dann die Bindung der Nitridschicht mit dem Eisen bewirkt.

Zur Erzeugung einer säurebeständigen Schutzschicht auf Eisen (Kupfer, Nickel oder Aluminium eignen sich nicht) bringt man einen 2 Wochen in verdünnter Salzsäure vorgebeizten, erhitzten Eisendraht in eine etwa 5% Siliciumwasserstoff enthaltende Wasserstoffatmosphäre, die man erhält, wenn man die aus Siliciumpulver mit der doppelten Menge Magnesiumpulver durch zweistündiges Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre gewonnene Legierung $SiMg_3$ mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das entstehende Gasgemisch zersetzt sich in Berührung mit dem heißen Eisendraht, so daß ein gleichmäßiger Siliciumüberzug zur Abscheidung gelangt. **(Metall 1919, 94.)**

Zum Überziehen von Gebrauchsgegenständen der verschiedensten Art mit einer säurebeständigen Siliciumschicht behandelt man die vorwiegend eisernen Gegenstände in heißem Zustande mit Siliciumtetrachlorid, evtl. in Gegenwart von geeigneten, die Siliciumabscheidung bewirkenden oder fördernden Stoffen, wobei man solche Körper, die mit dem Tetrachlorid nicht reagieren, vorher mit einem die Siliciumverbindung zerlegenden Überzug versieht. Dieses Verfahren, das auf der Abscheidung freien Siliciums und der Verflüchtigung des abgespaltenen Eisenchlorids beruht, ist eine Erweiterung der technisch schon verwerteten Methode der Silicierung elektrischer Leucht- oder Heizglühkörper aus Kohlen- oder Metallfäden. **[396 ff.]** **(D. R. P. 302 305.)**

Eisenemaillierung.

160. Literatur und Allgemeines.

Eyer, Ph., Die Eisenemaillierung. Hannover 1907. — Randau, P., Die Fabrikation des Emails. Wien und Leipzig 1909. — Vogelgesang, M., Lehrbuch der Eisen-Emaillierkunst. Braunschweig 1851. — Grünwald, J., Theorie und Praxis der Blech- und Gußemailindustrie. Leipzig 1908. — Eyer, Ph., Emailwissenschaft in gemeinverständlicher Auslegung. Dresden 1913. — Eyer, Ph., Anlagen und Einrichtungen eines Emaillierwerkes. Berlin 1913. — Grünwald, J. Chemische Technologie der Emailrohmaterialien. Berlin 1922.

Die Anlagen und Einrichtungen eines Emaillierwerkes beschreibt in ausführlicher Weise **Ph. Eyer, Keram. Rundsch. 20, 433, 447, 470, 484, 493, 513, 538** und **21, 4, 24, 47.** Vgl. derselbe Autor, **Zeitschr. f. Blechind. 1912, 640** und **R. Vondráček, Sprechsaal 1909, 201** und **220; 1911, 264.**

Die älteren Verfahren zum Emaillieren von Eisenblechwaren, ausgearbeitet von **G. u. F. Niedringshaus,** sind näher beschrieben in der **D. Ind.-Ztg. 1878, 256.**

Über die Chemie der Eisenemaillierung siehe die ausführliche Arbeit von **R. Vondráček, Chem. Ztg. 1906, 575;** daselbst finden sich zahlreiche Vorschriften zur Herstellung verschiedener Emailsorten. Vgl. die Arbeit über Blechemaillierung in **Keram. Rundsch. 1908, 89, 110 u. 136.**

Über das Email und seine Anwendung in der chemischen Industrie siehe die allgemein gehaltene Arbeit von **J. Schaefer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 419.**

Über säurebeständiges Email als Ersatz für Kupferkessel in der Textilindustrie schreibt **J. Schaefer in Färberztg. 1917, 323.** Vgl. **Gießerei-Ztg. 1918, 106:** Säurebeständig emailliertes Gußeisen.

In **Chem.-Ztg. 38, 801** beschreibt **O. Nagel** die in Amerika verwendeten großen Emaillier-Tanköfen, die mit Generatorgas geheizt, große Mengen der in Muffelöfen vorgebrannten Emailwaren aufzunehmen vermögen.

Über Emailfehler, und zwar besonders die Ursache und Beseitigung der Haarrisse, siehe **J. Schaefer** in **Metall 1916, 200, 301** und **1917, 18.**

In **Keram. Rundsch. 12, 315** schildert **F. Kraze** nach einem historischen Rückblick auf die Entwicklung der Erzeugung emaillierter eiserner Geschirre die neuen Verfahren zur Herstellung der auch ursprünglich angewendeten Puderemails, die, aufgebrannt, ähnliche Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und ähnliches Aussehen zeigen wie Porzellan. Verf. bespricht in weiterem, ohne Vorschriften für Versätze zu geben, zahlreiche Einzelheiten aus der Praxis der Puderemailliertechnik.

Einen zusammenfassenden Überblick über die neuzeitliche Technik der Gußeisenemaillierung bringt **F. Kraze** in **Gießerei-Ztg. 16, 22 u. 36.**

Über emailliertes Eisen und Zink als Ersatz für die während des Krieges beschlagnahmt gewesenen Metalle siehe **Metall u. Erz 1915, 199 u. 221.**

Über das Emaillieren von Eisenguß nach einem Prozeß der Vereinigung des Glasierens mit dem Gießen siehe die Mitteilungen von **N. Henzel** und **L. Brož** in **Dingl. Journ. 237, 302;** vgl. auch das ähnliche Verfahren von **Grebel** in **Chem. Ind. 1880, 181.**

Die Grundlagen der Emaillierung von Gußeisen für industrielle Zwecke bespricht **H. Holcroft** in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 132.**

Neuerungen auf dem Gebiete der Eisenemaillierung beschreibt **J. Schaefer** in **Stahl u. Eisen 1918, 257.**

Die Bauart eines Emailliermuffelofens mit drehbar angeordnetem Rost ist in **D. R. P. 257 526** beschrieben.

Über Herstellung emaillierter oder glasierter Eisen- und Stahlplatten siehe **D.R.P. 272 355.**

Email oder Schmelz ist ein Glasfluß, das heißt eine Verbindung der Kieselsäure mit Kalium oder Natrium und einer zweiten Base, wie Kalk, Bleioxyd, Zinnoxyd oder Tonerde, der auf die Oberfläche eines Metalles aufgeschmolzen wird, entweder zum Schutz (Kochgeschirre) oder zum Schmuck (Schmuckstücke). Das Email war schon im Altertum bei Griechen und Römern bekannt, mehrere Jahrhunderte v. Chr. In Byzanz kam das Emaillieren zu sehr hoher Blüte, vor allem als Goldzellenschmelz, die romanische Kunst verwendete hauptsächlich Email auf Kupfer und Bronze als Grubenschmelz, die gotische aber Silberemail.

Guter Glasschmelz ist sehr fest mit dem Metall verbunden, ist elastisch, widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse und starke Temperaturschwankungen und deshalb geeignet zur Auskleidung von Kesseln und Gefäßen für Industrie und Küche.

Emaillierte Gußeisenkessel können sehr gut in der Brennerei, chemischen Wäscherei und Färberei benutzt werden. Sie sind aber schwierig herzustellen, das Gußeisen muß hitzebeständig, leicht bearbeitbar und porenfrei sein, da die Emailschicht bei sehr hoher Temperatur eingebrannt wird.

Nach F. Schramel, Stahl und Eisen 1906, 40 besteht die Grundmasse für Gußemail neben Borax aus Quarz und Feldspat, der man für Blechemail stets etwas Kobaltoxydul zufügt; für weiße Guß- und Blechglasur verwendet man Quarz, Borax, Feldspat, Kryolith, Zinnasche und Soda.

Man unterscheidet durchsichtiges oder translucides und undurchsichtiges oder opakes Email. Bleihaltiger Schmelz besitzt ein sehr gutes Lichtbrechungsvermögen und daher eigenartigen Glanz, ist aber wegen seiner Giftigkeit für Gegenstände, die mit Speisen in Berührung kommen, ungeeignet.

Email kann man auf leicht schmelzenden Metallen nicht anbringen, denn diese würden beim Aufschmelzen selbst in flüssigen Zustand übergehen. Auch Metalle, die beim Schmelzen Gase lösen (Nickel, Platin) oder eingeschlossene Gase abgeben, kann man nicht emaillieren; ebensowenig Metalle, die sich leicht oxydieren. Deshalb kann man Eisen nur nach vorhergehender sehr sorgfältiger Reinigung und Beizung und dann nur mit undurchsichtigem Email überziehen, denn die Metalloxyde lösen sich in dem Glasfluß und ändern die Farben. Die besten Emailunterlagsmetalle sind Gold, Silber und auch Kupfer.

Rohmaterialien für Glasschmelz sind in feingemahlener Form: Quarzsand, Feldspat, Flußspat (zur Erniedrigung der Schmelztemperatur), Pottasche, Soda, Salpeter, Glaubersalz, Marmor, Kalk, Kreide, Mennige, Bleiglätte, Tonerde, Kryolith, Zinnoxyd, gebrannte Magnesia, Borsäure, Phosphorsäure. Diese Stoffe werden, je nach dem Zweck und der Art des Emails, verschieden gemischt, oft unter Zusatz färbender Substanzen. Weißen, undurchsichtigen Schmelz erhält man durch Hinzufügen von Zinnoxyd oder Knochenasche (Calciumphosphat). Blau erzeugt man mit Hilfe von Kobaltoxyd; Rot durch Eisenoxyd oder Goldpurpur, wobei der Glasfluß blei- und zinnfrei sein muß; Gelb durch Silberchlorid, Antimonoxyd, Uranoxyd, Bleichromat, Schwefelcadmium; Orange durch Goldchlorid; Braun durch Eisenoxyd; Grün durch Kupfer- oder Chromoxyd; Violett durch Braunstein; Schwarz durch bedeutende Mengen stark färbender Oxyde, wie Braunstein, Nickeloxydul usw. **[500]**.

Die feingemahlenen Bestandteile werden im Tiegel- oder Flammenofen zusammengeschmolzen und erkaltet zu Pulver gemahlen, das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wird. Gegenstände aus Gußeisen, Eisenblech usw. werden mit dem Sandstrahlgebläse gereinigt, mit Säuren sorgfältig gebeizt und nun zuerst grundiert, das heißt ein strengflüssiger Emailbrei wird mit einer Bürste und durch Schwenken gleichmäßig aufgetragen, getrocknet und dann im Muffelofen in 10—20 Minuten eingebrannt. Zur Beschleunigung des Emaillierungsprozesses setzt man

das Emailliergut zwecks Aufschmelzens des Emails hocherhitzten, von Staub und Teer gereinigten Feuerungsgasen aus. **(D. R. P. 317 021.)** Eine besondere Neuerung, die der Krieg brachte, war die Möglichkeit der völligen Einsparung des Grundemails. **(J. Schaefer, Stahl u. Eisen 1918, 257.)**

Auf dieselbe Art wird dann in einer oder mehreren Schichten die leichter schmelzende Deckmasse oder Glasur eingebrannt. Will man auf Email Schrift oder Bilder anbringen, so trägt man diese mit dem Pinsel auf einem vorher eingebrannten Emailgrund mit farbigem Glasfluß auf. Diese Farben müssen niedriger schmelzen als die Grundmasse und es wird dann nur soweit erhitzt, daß die Grundierung nicht wieder schmilzt. In welcher Art praktisch bei der Zusammensetzung eines Emails sein Schmelzpunkt, die Grenze zwischen diesem und dem Moment des Aufblähens, die Viscosität und Oberflächenspannung der geschmolzenen Masse zu berücksichtigen sind, geht aus einer übersichtlichen kurzen Arbeit über das Emaillieren von Gußeisen in **Techn. Rundsch. 1910, 783** hervor.

161. Rohstoffe und ihr Ersatz

In **Glashütte 1910, 566** und **1911, 6, 28, 787 ff.** bespricht **J. Grünwald** die chemische Technologie der Emailrohmaterialien.

In der Emailgrundmasse bildet der Feldspat als Flußmittel und als Silicatbildner die Grundlage der Glasschicht, die durch die im Feldspat enthaltene Tonerde außerdem die nötige Opacität erhält; sein Gehalt an Eisenoxyd soll 0,7% nicht übersteigen. Als Ersatz des Feldspates im Grundemail dient der Quarz, der jedoch zu diesem Zweck nicht allzufein gemahlen werden soll.

Es gilt als Grundsatz, daß die Feuerfestigkeit normalen Feldspates oder der Knochenasche zwei Drittel von jener beträgt, die man erhält, wenn man dem Versatz 1 Tl. trockenes Flintglas beigibt und diese Feuerfestigkeit gleich 1 setzt. Über die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Schmelzbarkeit bei der Herstellung von Gußeisenemail siehe **Keram. Rundsch. 20, 276.**

Flußspat dient bei niedriger Temperatur, wenn auch in geringerem Maße als Kryolith und Zinnoxyd, als Trübungsmittel, während er in starker Hitze ein farbloses, feurig glänzendes Email liefert; er eignet sich, in der Menge von 4—6% dem Grundemail bzw. anderen Emails zugesetzt, besonders für kieselsäurearme und niedrig schmelzende Emailsorten.

Über die verschiedenen, in der Eisenemailliertechnik als Zinnoxydersatz vorgeschlagenen Trübungsmittel Kryolith, Alkali-, Aluminium- und Zinkfluorid, Tonerde, Antimonverbindungen, Knochenasche, Calciumphosphat, Titansäure, Zirkon- und Cerverbindungen, von denen sich jedoch nur der Kryolith Eingang verschaffen konnte, siehe **R. Vondráček, Sprechsaal 1909, 584 u. 598,** ferner **[492], [434].**

Der Ton, zumeist als Mühlenzusatz verwendet, erhöht den Schmelzpunkt der Masse. Sein Gehalt darf in dem Gußgemenge 8—14% nicht übersteigen, wobei er seiner Zusammensetzung nach 51—55% Kieselsäure, 31—34% Aluminiumoxyd und weniger als 1% Eisenoxyd enthalten soll. Der Ton spielt als Mühlenzusatz eine wichtige Rolle, da er allein die Naßemaillierung ermöglicht und das feingemahlene Email während der Verarbeitung am Absetzen verhindert. Er trägt auch etwas zur Trübung der Emailmasse bei und wirkt physikalisch in bezug auf Ausdehnungs- und Widerstandskraft der Emailschicht günstig, wenn er nicht sehr fett und frei von Eisenoxyd und Calciumcarbonat ist.

Wasserglas in der Menge von weniger als 0,5% der Emailmasse zugesetzt, dient als Stellmittel, nach **D. R. P. 34 391** auch als Zusatz, um das mehrmalige Einbrennen zu vermeiden. Das Wasserglas wirkt verkrustend und gestattet das Auftragen einer zweiten anderen Email- oder Farbschicht, ohne daß die Schichten zusammenlaufen. Man brennt dann alle auf einmal ein. Stellmittel sind Körper, die den fertigen Emaillemassen in Suspension zugesetzt werden, um die kleinen Glasteilchen in der Schwebe zu halten, sie also zu verhindern, zu Boden zu sinken. **Diese Mittel sind entweder unlösliche Stoffe wie Magnesiumoxyd und Magnesiumcarbonat oder lösliche Körper, die entweder wie Salmiak oder andere Ammonsalze bei höherer Temperatur vollkommen flüchtig sind oder kohlensaure (oder schwefelsaure) Salze, die sich bei höherer Temperatur (im ersteren Falle unter Kohlensäureabspaltung) zersetzen. Schließlich verwendet man auch Stellmittel, die überhaupt nicht flüchtig sind, wie z. B. Borax.**

Über Stellmittel in der Emailtechnik siehe B. Bock-Cradley Heath, Chem. Ztg. 1909, 109.

Der Zusatz von Borsäure hat den Zweck, die Unangreifbarkeit des Emails gegen Säuren und Alkalien zu erhöhen. Über die Wirkungsweise des Bors in der Emailmasse siehe **F. Singer** in **Sprechsaal 1911, 325 u. 345.** Vgl. **Grünwald, Sprechsaal 1912, 289.**

Während des Krieges war eine der wichtigsten Fragen der Emailliertechnik der Ersatz des völlig fehlenden Boraxes, der besonders in der Grundemail kaum zu entbehren ist. Es gelang, tatsächlich boraxfreie, glasähnliche Massen zu erhalten, die jedoch wegen ihres höheren Alkali- und Erdalkalioxydgehaltes einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als gewöhnliches Glas.

Bei der Mischung von Emailmassen kann man den Borax ganz oder teilweise durch Borkalk ersetzen, dessen sonst schädlichen Einfluß man durch Zusatz von Kieselfluornatrium unter teilweiser oder völliger Weglassung von Flußspat aufhebt. Trotzdem ist es nötig, Borkalk zu wählen, der von Natur aus einen möglichst geringen Chlorid- und Sulfatgehalt zeigt. **(D. R. P. 302 920.)**

Nach J. Grünwald, Glashütte 1911, 787 ff., soll ein Grundemail 3—4%, das Deckemail 3—6% calcinierte Soda enthalten, während dunkelblaue Emaille häufig überhaupt völlig sodafrei hergestellt werden. Die teure Pottasche wird nur für einige Spezialemaile verwendet, obwohl sie die Oberfläche weicher macht als Soda und ihr einen stärkeren Glanz erteilt.

Nach Untersuchungen von **H. F. Staley** üben gleiche Mengen Kalium- und Natriumoxyd aus löslichen Salzen, BaO aus $BaCO_3$, ZnO, PbO, bei der Emailschmelze die gleiche Flußmittelwirkung aus, während B_2O_3 und BaF_2 den Flußmittelfaktor 1,25 und CaF_2 jenen von 1,66 besitzen, wenn man die Wirkung des Bleioxydes gleich 1 setzt.

Nach Versuchen von **H. F. Staley** und **G. P. Fisher** kan man zum Ersatz des Bleies in Eisenemail entweder den Gehalt an Zinkoxyd und Bariumoxyd erhöhen, wobei bei teilweisem Ersatz des Zinkoxydes durch ein Gemisch von Flußspat und Feldspat der Gehalt an Fluoriden nicht über 15% des geschmolzenen Versatzes steigen darf, da sonst Haarrisse und Glanzlosigkeit auftreten; oder man erniedrigt in einem guten Blechemailversatz den Fluoridgehalt zur Milderung der Strengflüssigkeit und behebt dessen Neigung zur Haarrißbildung durch systematische Abstufung des Borsäure- und Zinkoxydzusatzes. In beiden Versuchsreihen ergaben sich günstige Resultate. **(Keram. Rundsch. 24, 141 u. 154.)**

Bei Versuchen zur Feststellung der Möglichkeit des Ersatzes von Kochsalz in Eisenemailmischungen wurde festgestellt, daß andere Chloride die Verflüchtigung des Eisenoxydes um so weniger verhindern können, je höher ihr Schmelzpunkt liegt. Am wirksamsten erwies sich das Zinnchlorid mit dem Schmelzpunkt 130°. **(A. Bole und M. Howe, Sprechsaal 53, 298.)**

Salpeter wirkt nicht nur als Flußmittel und als oxydierender Körper, sondern auch als Entfärbungsmittel und wird dem Grundemail in der Menge von 2—4%, der weißen Decke in 1—2% und dem blauen Deckemail in der Menge von 0—3% zugegeben.

Den Salpeter ersetzte man während des Krieges durch Permanganat, Bariumsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Luftsauerstoff oder andere Oxydationsmittel, die man jedoch auch völlig ausschalten kann, wenn man auf besonders hohen Glanz der weißen Emailschichten verzichtet.

Nach **F. Kraze** läßt sich auch ohne Salpeter vollkommene Reinheit des Emailflusses erzielen, wenn man, allerdings nur weichteigige Emailmassen, mit Wasserdampf behandelt, sie also mit feuchten Holzstangen rührt oder auf den Boden des Schmelzgefäßes eine Kartoffel einlegt. Sonst kann Bariumsuperoxyd mit bestem Erfolge als Salpeterersatz dienen. An anderer Stelle beschreibt Verf. eine Schmelzwanne, in der mit Luftsauerstoff dieselbe oxydierende Wirkung erzielt wird wie mit Salpeter. Nach Ansicht von **C. Tostmann** gibt es jedoch keinen brauchbaren Ersatz, der in vollkommenster Weise die vorhandenen oder durch die Feuergase eingeführten organischen Stoffe zu zerstören vermag, das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt und die Reduktion einzelner Emailrohstoffe während der Schmelze verhindert. Da nun aber die heutigen Emailrohstoffe frei von organischen Beimengungen geliefert werden und Kohlenstoff aus den Brenngasen bei der Ziegelschmelze überhaupt nicht und bei der Wannenschmelze nur bei ungenügender Luftzufuhr in das Schmelzgut gelangen kann, da ferner unter den reduzierbaren Emailrohstoffen nur Bleioxyd in Betracht kommt (Zinnoxyd oder Antimonpentoxyd werden außer in Puderemails nicht eingeschmolzen, sondern erst auf der Mühle zugesetzt), kann man den Salpeter ganz entbehren, wenn man das Bleioxyd durch Mennige ersetzt, und in der Tat gelang es dem Verf., in der Wanne normal gefärbtes Email auch mit starkem Zinnoxydzusatz ohne Salpeter herzustellen. **(Keram. Rundsch. 23, 5, 23 bzw. 15.)**

Die Tatsache, daß ein geringer Zusatz von Kobalt- oder Nickeloxyd zum Grundemail bedeutenden Einfluß auf das Haften des Grundes am Eisenblech ausübt, erklärt **M. Berndt** im Gegensatz zu **Tostmann (Keram. Rundsch. 17, 25, 46)** und **Xavas** in folgender Weise: Beim Trocknen des aufgetragenen Grundemails bildet sich zwischen Email und Blech eine dünne Schicht von Eisenoxydhydrat, das sich in der Hitze des Emaillierofens in das hitzebeständigste Oxyd des Eisens, in Eisenoxyduloxyd verwandelt, wobei die sich bildenden Sauerstoffbläschen bewirken, daß Email und Eisen nicht genügend verschmelzen können. Die dem Grundemail zugegebene Kobaltverbindung nimmt nun den freiwerdenden Sauerstoff auf, es können keine Gasbläschen entstehen und das Grundemail kann mit dem Eisen fest verschmelzen. **(Keram. Rundsch. 22, 262.)** Jedenfalls ist das Kobaltoxyd als Zusatz zum Stahlblech-Grundemail im Gegensatz zu Nickeloxyd völlig unentbehrlich, da die kobalthaltigen Grundemails überdies nicht nur die Adhäsion des Flusses an Stahlblech bewirken, sondern auch dem Brenner durch das Verschwinden der blauen Farbe ein vorzügliches Merkmal geben, wenn die Gartemperatur erreicht ist. **(Landrum, Sprechsaal 46, 385.)** Vgl. **F. Menzel, Keram. Rundsch. 22, 423** u. **432.**

162. Zinnoxydersatz: Antimon, Wismut, Titan.

Zur Herstellung weißen Emails verwendet man nach D. R. P. 244 880 an Stelle des Zinnoxydes das Leukonin, das vollkommen unschädliche Alkalisalz der Metaantimonsäure. Die Herstellung der antimonsauren Alkalien ist in D. R. P. 134 774 beschrieben.

Zur Herstellung von Alkaliantimoniaten (Emailtrübungsmittel) glüht man 5 Tl. Natriumantimonit und 1 Tl. Natriumsalpeter unter Luftzutritt und erhält ein völlig antimonoxydfreies, weiches, lockeres, leicht in schon fertig geschmolzenem Email verteilbares Natriumantimoniat, das gegen die auflösende Wirkung des Emails sehr beständig ist und deshalb vorzüglich deckt. **(D. R. P. Anm. R. 39 968. Kl. 12 i.)**

Die Trübungsmittel weisen eine höhere Deckkraft auf, wenn sie in wasser- und alkalihaltiger Form zur Anwendung gelangen. (**R. Vondráček, Sprechsaal 47, 304 u. 341.**)

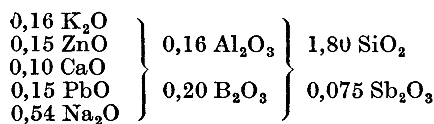
An Stelle der bisher verwendeten Natriumantimoniate sollen sich Calcium- und Magnesiummetaantimoniat ebenso wie die Pyroantimoniate besser eignen, da sie in Fruchtsäuren oder Essigsäure wesentlich schwerer löslich sind und daher aus der Glasurschicht auch nach langem Gebrauch der Gefäße für saure Kochungen nicht herausgelöst werden. Man verwendet sie in derselben Weise wie das Zinnoxyd. (**D. R. P. 299 344.**)

Nach **R. Rickmann, Sprechsaal, 1912, 115** dürfen Antimonoxydverbindungen zum Unterschied von den Antimonsäureverbindungen (Leukonin, Natriummetaantimoniat) zur Herstellung von Emailglasuren nicht verwendet werden, da Antimonoxydverbindungen in 4 proz. Essig- oder Weinsäure löslich sind und so in den menschlichen Organismus gelangen können. Jene sind im Gegensatz zu den völlig unschädlichen Antimoniaten, die ein gut deckendes, billiges, weißes Email liefern, starke Gifte. So gab z. B. eine 14% Antimonoxyd enthaltende Kochgeschirr-Emailglasur bei dreistündigem Kochen mit starkem Essig 1,61% Substanz ab, ein Beweis, wie wichtig der Ausschluß schädlicher Bestandteile in diesen Glasuren ist. Vgl. **B. Bock, Chem.-Ztg. 1908, 446.**

Die Frage, ob in der Hitze nicht eine Reduktion der Antimoniate zum Oxyd stattfindet, dürfte zu verneinen sein. Jedenfalls konnte **Rickmann** weder beim Einschmelzen in der Muffel noch im Schmelzprozeß jemals eine Reduktion des Natriummetaantimoniats zu der giftigen dreiwertigen Form des Antimons beobachten, so daß säurebeständiges Email, also ein Glas, das durch die in der Küche übliche Konzentration von Essig- und Weinsäure nicht angegriffen wird, unbedenklich mit Leukonin als Trübungsmittel verarbeitet werden kann. (**Keram. Rundsch. 20, 400;** vgl. hierzu **C. Tostmann,** ebd. **288.**)

Wie aus der Polemik zwischen **P. Askanasy** und **R. Rickmann, Sprechsaal 45, 115** und **46, 403** u. **464** hervorgeht, ist die Frage der gesundheitlichen Schädlichkeit des Leukonins (Antimonoxyds) als Trübungsmittel für Eisenemail noch nicht geklärt.

Ein in jeder Hinsicht geeignetes Antimonemail für Gußeisen hat nach **R. E. Brown, Keram. Rundsch. 21, 113** folgende Zusammensetzung:



$$\left.\begin{array}{l}0{,}16\ K_2O\\0{,}15\ ZnO\\0{,}10\ CaO\\0{,}15\ PbO\\0{,}54\ Na_2O\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{l}0{,}16\ Al_2O_3\\ \\0{,}20\ B_2O_3\end{array}\right\}\begin{array}{l}1{,}80\ SiO_2\\ \\0{,}075\ Sb_2O_3\end{array}$$

Nach **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 58** eignen sich zur Herstellung sehr leicht flüssiger Farbkörper für Blechemaillierung besonders die Wismutboratglasuren, die evtl. auch für keramische Zwecke in Betracht kommen.

Eine vollkommen deckende, weiße Emaillierung wird nach **D. R. P. 115 016** durch einen Zusatz von 10% künstlich hergestellter, reiner Titansäure zum Glasursatze erzielt.

Überdies soll die Anwendung eines Grundemails dadurch überflüssig gemacht werden, daß man die Kieselsäure des Emailsatzes zum Teil durch Titansäure ersetzt und das erhaltene Glas einmalig einschmilzt. (**D. R. P. 78 899.**)

Nach **D. R. P. 207 001** wird der gelbliche Ton des mit Titansäure hergestellten Emails durch Zusatz von Kobaltoxyd überdeckt, so daß man ein nahezu weißes Email erhält, das mit dem Zinnoxyd-Email konkurrieren kann. Der Zusatz des Kobaltoxyds kann direkt erfolgen, man kann aber auch einen blauen Fluß aus Kobaltoxyd herstellen und diesen dem Emailsatz zusetzen.

Neuerdings kommt die sonst als Trübungsmittel vorgeschlagene Titansäure auch als Emailrohstoff in Betracht. Zur Herstellung von glasierten oder emaillierten eisernen Bekleidungsplatten trägt man auf das Grundemail nacheinander undurchsichtige Emailschichten auf, die neben Kieselsäure, Aluminiumsilicat, Bleioxyduloxyd und Borax Rutil enthalten, der je nach den beigesetzten Mengen die Plastizität der einzelnen Schichten erhöht oder vermindert, wie dies zum festen Zusammenhalt der Masse erforderlich ist. (**D. R. P. 325 673.**)

Nach **J. Grünwald,** Aufsatzserie über chemische Technologie der Emailrohmaterialien in **Glashütte 1911,** hat sich die Titansäure, da sie das Email gelb bis grau färbt, als Trübungsmittel nicht bewährt, auch wenn diese Mißfärbung durch einen geringen Zusatz von Kobaltoxyd teilweise aufgehoben wird, oder wenn man statt der Titansäure 7% des vor der Benutzung über 900° zu glühenden Bariumtitanats anwendet. Außerdem sind die titanhaltigen Glasuren zwar säurebeständiger, aber spröde, ebenso wie auch die Phosphatemailarten leicht zum Reißen, zum Mattwerden und zur Bläschenbildung neigen.

163. Cer und Zirkon als Zinnoxydersatz.

In **D. R. P. 99 165** wird empfohlen, als trübenden Zusatz für Emailmassen statt des Zinnoxydes 5—25% von Silikofluoriden des Zinns und Cers zu verwenden.

Zur Herstellung trüben Emails für undurchsichtige Glasflüsse verschmilzt man das rohe Emailgemenge und setzt dem Mahlgute nach **D. R. P. 203 773** statt des Zinnoxydes Ceroxyd oder ein Gemenge der verschiedenen Ceritoxyde zu, wie sie bei der Herstellung von Thoriumnitrat als Nebenprodukte gewonnen werden.

Nach **A. Hartmann, Keram. Rundsch. 1911, 118** vermag Glas von dem neuerdings für Emaillierzwecke sehr in Betracht kommenden Zirkonoxyd 15% klar aufzulösen, während es durch 20% vollkommen getrübt wird. Bei Gegenwart von Borsäure wird die Aufnahmefähigkeit des Glases für das Oxyd stark herabgemindert, womit im Zusammenhang steht, daß Zirkonborat ein ausgezeichnetes Trübungsmittel ist. **J. Grünwald, Sprechsaal 1911, 72** erhielt mit 8% Zirkonoxyd nur dann eine genügend trübende Wirkung in einer Emailgrundmasse, bestehend aus 35% Feldspat, 18% Borax, 10,5% Quarz, 0,7% Salpeter, wenn sie 21% Kryolith enthielt; dabei wurden diese 8% der Schmelze zugesetzt, während der Mühlversatz 6% Zirkonoxyd und 7% Ton erhielt. Die beste Eigenschaft des Zirkonoxyds im Email ist seine Säurebeständigkeit.

Urteile über die Verwendung von Zirkonoxyd in der Emailindustrie, und zwar zumeist günstiger Art, finden sich in **Sprechsaal 1911, 172, 188, 207 u. 220.**

Statt des Zinnoxydes verwendet man zur Trübung von Gläsern und Emaillen nach **D. R. P. 189 364** das ebenso gut deckende und billigere, chemisch reine Zirkonoxyd in derselben Menge wie das Zinnoxyd (5—10%). Für noch billigere Gläser geht man von der rohen Zirkonerde aus und erhält so je nach der Herkunft und ihrem Gehalt an färbenden Metallen gelbliche, braune oder graue Emailschichten von großer Deckkraft.

Zur Trübung von Glas und Email verschmilzt man Borsäure mit den Oxyden vierwertiger Elemente (Silicium, Zinn, Blei, Titan, Zirkon oder Thorium) in solchem Verhältnis, daß eine Sättigung der borsauren Schmelze mit den genannten Oxyden erfolgt. Die Schmelze wird während des Erkaltens der Einwirkung von Wasser- oder Säuredämpfen ausgesetzt. Man fügt dann die getrübten Boratgläser für sich dem später zu trübenden Glas- oder Emailsatz zu oder vereinigt sie schon in schmelzflüssiger Mischung mit den übrigen Glas- oder Emailbestandteilen und erhält so sehr gleichmäßige ausgiebige Trübungen, deren Stärke man durch die Dauer und Menge des einwirkenden Wasser- oder Säuredampfes willkürlich beeinflussen kann. **(D. R. P. 218 316.)**

Noch geeigneter als das Zirkonoxyd ist das zum Teil von der Kieselsäure befreite natürliche oder künstliche Zirkonsilicat, das nach der Beschreibung des **F. P. 429 665** in der Weise hergestellt wird, daß man das normale Silicat pulvert, durch Behandlung mit Säuren von Verunreinigungen befreit und es sodann z. B. mit etwa der vierfachen Menge Ätznatron auf 500—600° erhitzt, wodurch ein Teil der Silicate in lösliche Form übergeführt und durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser oder schwachen Säuren entfernt wird.

Zur Herstellung weißer Emaillen verwendet man alkalihaltiges Zirkonhydroxyd, das durch vollständigen Aufschluß des Zirkons mittels Alkalien oder aus Zirkonoxyd durch Behandlung mit Alkali erhalten wird. Zur Anwendung entfernt man das gebundene Alkali mittels Wassers oder schwacher Säuren oder Salze und trocknet den hydratischen Rückstand. **(D. R. P. 289 102.)**

Zur Herstellung weißer Emaillen verwendet man alkalihaltige Zirkonverbindungen, die 2—7% Alkali enthalten, in wasserhaltiger Form. Der Alkaligehalt ist insofern von Bedeutung als bei geringem Alkaligehalt größere Mengen Wasser gebunden erhalten werden müssen als bei dem größeren und demzufolge bei den nach den bekannten Verfahren hergestellten alkalihaltigen Zirkonverbindungen in wasserhaltiger Form das Wasser entweder gar nicht oder teilweise abgespalten wird, je nach dem Alkaligehalt, den es enthält. **(D. R. P. 294 202.)**

Zur Herstellung weißer Zirkonemaillen von großer Deckfähigkeit verwendet man als Trübungsmittel wasserfreie, alkaliarme Zirkonverbindungen, die man in der Weise herstellt, daß man die Zirkonalkaliverbindungen zur Entfernung des gebundenen Alkalis mit Lösungen der Salze solcher Metalle behandelt, deren Hydrate bzw. Oxyde Trübungseffekte hervorrufen. **(D. R. P. 295 685.)**

Ein den aus Molekularverbindungen des Zirkonoxydes mit den alkalischen Erden an Deckkraft überlegenes Trübungsmittel besteht aus jenen Bestandteilen, die jedoch in Mengen unterhalb des normalen Molekularverhältnisses gemischt werden. **(D. R. P. 314 710.)**

Über Herstellung weißen Emails aus Kieselsäure oder Zirkonhydraten oder Zinnhydraten siehe auch **F. P. 438 908 u. 450 228.**

164. Kryolith (Flußspatbehandlung und Ersatz), Phosphate, Zinksulfid (Leuchtemail).

Über den Ersatz des Zinnoxydes in weißen Emailglasuren durch Kryolith berichtet **Ph. Eyer in Chem.-Ztg. 1908, 516.** Alle zu emaillierenden Eisengeschirre erhalten zunächst eine Grundglasur, die dünn aufgetragen wird und fest auf dem Metall haften soll, bestehend z. B. aus 17 Tl. Quarz, 30 Tl. Feldspat, 46 Tl. Borax, 2 Tl. Soda, 3 Tl. Kieselfluornatrium, 2 Tl. Salpeter, 0,18 Tl. Kobaltoxyd, 0,42 Tl. Nickeloxyd und 0,03 Tl. Kupferoxyd; der geschmolzenen Glasur werden beim Mahlen 7% Ton zugesetzt. Auf diese Grundglasur wird dann die Weißglasur aufgeschmolzen, deren wesentlicher Bestandteil die trübende, weißfärbende Substanz ist; als solche kommt in erster Linie Zinnoxyd in Betracht, das zwar nie ganz entbehrt werden kann, aber durch einen gewissen Prozentsatz Kryolith ersetzbar ist. Eine moderne Weißglasur setzt sich z. B. zusammen aus 10,5 Tl. Quarz, 37,5 Tl. Feldspat, 18 Tl. Borax, 12 Tl. Kryolith und 0,7 Tl. Salpeter; dem geschmolzenen Gemenge werden beim Mahlen 8% Zinnoxyd und 7% Ton beigefügt. Ähnlich wie diese Blechglasuren sind auch die Gußemaillierungsmassen zusammengesetzt. Eine moderne Gußgrundglasur hat z. B. folgende Zusammensetzung: 13,04 Tl. Quarz, 26,08 Tl. Feldspat, 14,4 Tl. Borsäure, 3 Tl. Borax, 4,7 Tl. Soda, 4,34 Tl. Kalisalpeter, 17,40 Tl. Mennige, 2 Tl. Kalkspat, 2 Tl. Magnesia, 11,04 Tl. Kryolith, 0,2 Tl. Flußspat; die geschmolzene Masse erhält beim Mahlen einen Zusatz von 7% Zinnoxyd und 7% Ton.

Im Gegensatz zu **B. Bock** stellten **M. Mayer** und **B. Havas** fest, daß Kryolith ein so bedeutendes Emailtrübungsvermögen besitzt, daß man mit ihm im Gemenge mit nur 3% Zinnoxyd ein gutes Weißemail erzeugen kann, wobei allerdings Fluor in sehr erheblichen Mengen in den Emaillen zurückbleibt. **(Chem.-Ztg. 1908, 730, 893** bzw. **758.)**

Zur Aufschließung von Flußspat auf kaltem Wege verrührt man 7,8 Tl. Fluorcalcium, 24,6 Tl. Bittersalz, 4 Tl. Magnesiumoxyd und 200 Tl. Wasser während dreier Tage. **(D. R. P. 297 366.)**

Zum Pulvern und Reinigen von Flußspat erhitzt man das Mineral genügend lange Zeit, ohne es zu schmelzen, nahe an die Schmelztemperatur, wodurch es zu Pulver zerfällt, das auf mechanischem Wege von den gröberen Teilen und kieselsäurehaltigen Verunreinigungen befreit werden kann. **(D. R. P. 152 194.)**

Über die Verwendung des Kieselfluornatriums an Stelle des Kryoliths als Trübungsmittel in der Emailindustrie siehe **Keram. Rundsch. 20, 357.**

Ein giftfreies, deckendes, hochglänzendes Porzellanpuderweiß für größere Eisengußsachen wird nach **Sprechsaal 1911, 437** hergestellt aus 46 kg Borax, 14 kg Magnesia, 12 kg Feldspat, 18 kg Knochenasche, 38 kg Sand, 10 kg Mennige und 3 g Kobaltoxyd.

Der Zusatz von Knochenmehl, ebenso wie jener von Kryolith (nicht aber Antimonoxyd), als Ersatz von Zinnasche macht die Glasur nach **F. Schramel, Stahl u. Eisen 1906, 40** spröde.

Nach **D. R. P. 81 754** lassen sich die bekannten Fluß- und Trübungsmittel für Email ganz oder teilweise durch phosphorsaure Alkalien ersetzen.

Beim Emaillieren von Eisenwaren verwendet man nach **D. R. P. 166 672** zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit und zur Erzielung der Emailtrübung Calciumphosphat, das man während des Aufbrennens des Emails herstellt, indem man Gläser verwendet, die Phosphorsäure und Calciumverbindungen enthalten. Geeignete Gläser, die sowohl für Grund- wie für Deckemails, bei Weglassung des Nickeloxydes auch für weiße Glasuren dienen können, erhält man z. B. aus einer Mischung I: 9,2 Tl. Kali, 12,2 Tl. Natron, 10,0 Tl. Tonerde, 14,0 Tl. Phosphorsäure, 13,0 Tl. Borsäure, 40,4 Tl. Kieselsäure und 0,4 Tl. Nickeloxyd bzw. einer Mischung II: 5,3 Tl. Kali, 14,3 Tl. Natron, 5,2 Tl. Fluornatrium, 3,5 Tl. Fluoraluminium, 16,9 Tl. Fluorcalcium, 5,9 Tl. Toner de, 14,9 Tl. Borsäure, 33,6 Tl. Kieselsäure und 0,4 Tl. Nickeloxyd. Geeignete Mischungen erhält man z. B. aus 100 Tl. I und 10—25 Tl. II.

Zum Emaillieren von Eisenwaren verwendet man nach **D. R. P. 179 440** Flüsse aus schwer schmelzbaren Gläsern, die Phosphate der Erdalkalien (Ca, Sr, Ba) enthalten, die die Glasüberzüge zähflüssig machen und eine starke, dauernde Trübung hervorrufen und leicht schmelzbare Borosilicatgläser, die als Flußmittel dienen. Vgl. **D. R. P. 179 997 u. 186 423.**

Ein Glasfluß, der sich zum Emaillieren von Eisenwaren eignet, enthält nach **D. R. P. 196 897** 13,2% Natriumoxyd, 2,9% Magnesia, 11,1% Fluorcalcium, 8% Calciumoxyd, 8% Fluoraluminium, 10% Borsäure, 6,8% Phosphorsäure und 40,0% Kieselsäure.

Nach **F. P. 463 623** reduziert man zur Herstellung weißen Emails Oxyde und Silicate in sehr fein verteiltem Zustande und kocht das Pulver mit säure- oder alkalihaltigem Wasser aus.

Das glasflüssige weiß trübende Gemenge von Magnesium- und Aluminiumoxyd oder Zink-Aluminiumoxyd, das für sich als Trübungsmittel für Email nicht verwendet werden kann, erlangt diese Eigenschaft, wenn man die Mischung so hoch erhitzt, daß sich Spinelle bilden oder deren feste Lösungen mit Magnesium- oder Aluminiumoxyd entstehen. **(D. R. P. 285 822.)**

Auch Zinksulfid besitzt, verschiedenen Emailflüssen in der Menge von 5% zugesetzt, gute Trübungskraft und zersetzt sich bei den für leichtflüssige Glasuren in Betracht kommenden Temperaturen ebensowenig wie leuchtendes bzw. radioaktiv gestelltes Schwefelzink, das zur Erzeugung von Leuchtemail verwendet wird. Andere Metalloxyde dürfen nicht vorhanden sein, da sonst Umsetzung mit dem Schwefel des Zinksulfides und Mißfärbung der Emailschicht eintritt. **(J. Schaefer, Keram. Rundsch. 1917, 75.)** Vgl.:

Die Herstellung von weißen oder bunten Eisenemailglasuren bzw. von phosphoreszierenden Emailschichten auf Metall mit Verwendung von Schwefelzink ohne oder mit Farbkörpern bzw. von leuchtendem Schwefelzink als Trübungsmittel nach **D. R. P. 289 317.**

Über Herstellung eines Milchglasemails für Metallgefäße siehe **D. R. P. 31 112** und **33 425.**

165. Eisenzusammensetzung und -vorbereitung. Emailbefestigungs- und -isolierschichten.

Von besonderer Bedeutung für die Eisenemaillierung ist der Kohlenstoffgehalt des technischen Eisens, der die Bildung von Kohlenoxyd und dadurch von Blasen in der Glasur bewirkt. Um der Wirkung des Kohlenstoffs zu begegnen, kann man entweder die Emailsorten entsprechend einstellen und einen sehr leicht schmelzbaren Fluß auf rotglühendes Gußeisen auftragen, so daß er sofort schmilzt und bald erstarrt, oder man kann die Metalloberfläche in geeigneter Weise vorbereiten, also eine neutrale Zwischenschicht schaffen, die aus einer strengflüssigen Ton-Quarzgrundmasse besteht und in erster Linie chemische Schutzwirkung ausübt und nicht, wie oft angenommen wird, ausgleichend auf die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten wirkt. Das in **D. R. P.**

289 103 und **290 054** (vgl. **Z. f. Elektrochem. 1905, 588**) vorgeschlagene Verfahren der Herstellung einer galvanischen Eisen- oder Kupferzwischenschicht hält **R. Vondráček** für undurchführbar, da diese Überzüge nicht gut haften und die eingeschlossene Elektrolytflüssigkeit den Metallüberzug beim folgenden Brennen zerreist. Am besten ist es, die ganze oberflächliche Eisen-Kohlenstofflegierung des Gegenstandes zu oxydieren und so eine schützende Schicht zu schaffen, die die Verbindung des Emails mit dem Eisen bewirkt. Zu dem Zweck bestreicht man den zu emaillierenden Gußeisengegenstand mit einer Aufschlämmung von Colcothar in Salpeterlösung und glüht den Träger unter Luftzutritt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß ausgezeichnete amerikanische Emailsorten auf einem derartigen Wege erzeugt werden. **(Chem.-Ztg. 1906, 575.)**

Bei der Emaillierung gußeiserner Geschirre ist auf gleichmäßige Wandstärke von 2,5—3 mm zu achten, wobei die Gefäße einen etwas gewölbten Boden haben sollen. Zum festen Haften des Emails ist hartes weißes Gußeisen dem weichen grauen vorzuziehen und man überzieht darum, da das weiße Eisen für Gefäße zu spröde ist, das graue Eisen mit einer dünnen Schicht des weißen. Man gießt in Formen, die nicht mit Graphit eingestäubt sein dürfen, da er die Haltbarkeit des Emails verringert.

Zur Herstellung von Eisenguß mit graphitfreier Oberfläche, wie sie zum Emaillieren nötig ist, setzt man den Gußformen nach **D. R. P. 21 263** Schwefel, Quarzpulver und Holzkohlenstaub zu, so daß sich der Graphit des Roheisens mit dem Schwefel verbindet und die folgende Emaillierung nicht stören kann. (Vgl. **D. R. P. 20 961.**)

In **Keram. Rundsch. 23, 109** bespricht **H. Vogel** die Reinigung der rohen Töpfe vor dem Emaillieren, das Auftragen des Grundes und weitere Einzelheiten.

Das Beizen der Rohware für die Blechemailgeschirrfabrikation und alle nötigen Manipulationen beschreibt **F. Menzel** in **Keram. Rundsch. 1910, 278.**

Zur Herstellung einer rauhen Oberfläche auf Metallen trägt man nach **D. R. P. 48 558** einen Brei von Schmirgel- und Magneteisenpulver, Blei- oder Zinnseife und Flußmittel auf das Metall auf und brennt die Masse ein.

Über die mechanische Herstellung eines rauhen Überzuges auf Metallgegenständen durch Einbrennen eines gepulverten Gemenges von Kieselsäure, Glassatz und Ton siehe **D. R. P. 87 958.**

Zum Rauhen von Metallgegenständen, die emailliert werden sollen, bestreicht man sie nach **D. R. P. 119 963** mit einem Brei, der aus feinem Quarzsand, Kohle, Schwefel und Leimwasser besteht, den man einbrennt. Kohle und Schwefel verbrennen und der Sand bleibt an den Gegenständen haften. Man behandelt sie nun in einem Salmiakbade, wodurch die freigebliebenen Metallteile gebeizt werden, dann reinigt man die Gegenstände von dem Überzuge (mit Stahlbürsten), beizt kurz und emailliert. Man kann auch obige Überzugsschicht mit den Emailbestandteilen vermischen und kann dann nach dem Rauhen ohne Entfernung des Überzuges direkt weiter erhitzen, um die Emaildecke zu erzeugen.

In **E. P. 17 270/11** wird ein besonderes Verfahren der Vorbereitung gußeiserner Gegenstände zur Emaillierung durch Polieren und Oxydieren der Eisenoberfläche beschrieben.

Zur Reinigung von Metalloberflächen vor der Emaillierung taucht man sie zur Verkohlung des Schmiermittels in konzentrierte Schwefelsäure und dann in ein Wasserbad, wo die verkohlten Teilchen zu Boden sinken, und reinigt das Metall in der nunmehr verdünnten Säure mechanisch in bekannter Art weiter. Das Verfahren ist billig und arbeitet rascher, da das Erhitzen des Metalles vor dem Beizen vermieden wird. **(D. R. P. 277 834.)**

In der Eisenemailliertechnik dient die Flußsäure zum Beizen der Eisengußstücke, um sie völlig blank und frei von Fremdkörpern zu machen. Bei diesem Verfahren hat die Flußsäure gegenüber den allerdings viel billigeren Mineralsäuren den Vorteil, daß sie sich aus Poren und Lunkerstellen der zum Apparatebau dienenden Gußstücke leicht herauswaschen läßt, während Salz- und Schwefelsäure in den Poren verbleiben und dann beim Brennen durch Aufkochen Blasen in der Emailschicht erzeugen. **(J. Schaefer, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 64.)**

Zur Herstellung von Emailglasur auf Eisen brennt man ein Gemenge von weichem Borglas mit 10% Kupfer-, Nickel-, Bronze- oder Kobaltpulver bei 800—1200° in das Stahlblech ein und erzielt so wegen der teilweisen Verschweißung der Kupferteilchen mit dem Stahlblech eine besonders widerstandsfähige Emaillierung. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Metallpulver durch lösliche Metallverbindungen, die sich bei der Emailliertemperatur zersetzen. Auf diese Weise hergestellte Emaillierung soll sehr dauerhaft sein und beim Gebrauche nicht rissig werden oder abspringen. **(D. R. P. 289 103 und 290 054.)**

Zur Emaillierung von Eisenguß bestreicht man Gußform und Kern mit einer Isolierschicht aus Infusorienerde, Glimmerpulver oder Speckstein, die man mit verdünntem Seifenwasser aufstreicht, trägt dann die mit Kleister angerührte Emailmasse auf, trocknet und vollzieht den Guß. **(D. R. P. 20 961.)**

Zum Befestigen der Emailschicht überzieht man die eisernen Gegenstände nach **D. R. P. 143 327** mit einem klebrigen Bindemittel (Dicköl) und stäubt dann mit der Emailmasse ein.

Ein mechanisches Emaillierungsverfahren runder Gegenstände durch gleichmäßiges Aufsieben des Emailstaubes auf die mit einem Klebemittel versehene Oberfläche ist in **D. R. P. 239 352** beschrieben.

166. Eingebrannte Glasschichten, Emaillierausführungsbeispiele (Geschirre, Wannen, Platten, Fahrradteile, Schreibtafeln). Mattemail.

Zur Herstellung des „Fer contre-oxydé oder inaltérable" verfuhr man wie folgt: Das Blech wird mit einer Lösung von arabischem Gummi bestrichen und ein gepulvertes Glas aus 130 Tl. Flintglas, $20^1/_2$ Tl. kohlensaurem Natron und 12 Tl. Borsäure aufgestreut. Man erhitzt dann so weit, daß das aufgestreute Glaspulver schmilzt und auf diese Weise einen glasartigen Überzug bildet, der durch Stoß, Druck, selbst durch Einwirkung des Feuers nicht leidet. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1850, 561.)**

Eine besondere Methode des Emaillierens von Guß- oder Schmiedeeisen beschreibt **Ballouhey** in **Dingl. Journ. 184, 374:** Man bestreicht die Metallfläche mit einem passenden Glassatze und erhitzt den Gegenstand, bis jener schmilzt; hierbei oxydiert sich das Eisen oberflächlich, das gebildete Eisenoxyd verbindet sich mit der Kieselsäure des Glassatzes und es soll ein eisenhaltiges Glas entstehen, das mit dem Metalle untrennbar verbunden ist.

Ein glasartiger Überzug auf Gußeisenwaren wird durch Aufschmelzen von 3 Tl. Bleiweiß (oder 1 Tl. Mennige, 2 Tl. Bleiweiß), 2 Tl. Borax, 1 Tl. Feuersteinpulver hergestellt. Das erhaltene Glas wird gepulvert, mit Wasser gemahlen und der Brei auf die Oberfläche der Gegenstände aufgestrichen oder aufgetragen. Nachdem der Überzug getrocknet ist, werden die Gegenstände in einem Ofen einer solchen Hitze ausgesetzt, daß das aufgetragene Glaspulver schmilzt und auf diese Weise den glasartigen Überzug auf der Oberfläche des Eisens bildet. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1851, 63.)**

Ein Verfahren der Emaillierung von Eisenwaren durch Auftragen von glasflüssiger Email oder Glasur nach Art des Glasblasens auf die mit Grundmasse versehenen und erhitzten oder schon gebrannten Gegenständen zwecks Erzielung einer porenfreien Glasur ist in **D. R. P. 63 654** beschrieben.

Über die Herstellung eines Glasüberzuges auf Eisenblech statt dessen Emaillierung siehe **Reichel** in **Dingl. Journ. 237, 302.**

Um das Abspringen des Emails vom Eisen zu verhüten, das durch die verschiedenartige Ausdehnung des Eisens und der Glasurmasse bei Temperaturveränderungen bewirkt wird, bringt man, wie schon im **Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 30** erwähnt ist, zwei Überzüge auf, deren ersterer, die Grundmasse beim Aufschmelzen, nicht vollkommen flüssig wird, sondern teigig und etwas porös bleibt, daher auch einige Nachgiebigkeit beim Ausdehnen des Eisens behält, deren zweiter aber, die Deckmasse, vollkommen schmilzt und der Emaillierung die erforderliche glatte, weiße Oberfläche erteilt. Als Grundemail verwendete man damals z. B. eine Fritte von 30 Tl. Quarzmehl, 30 Tl. feingemahlenem Feldspat und 25 Tl. Borax, der man nach dem Schmelzen $10^3/_4$ Tl. Ton, 6 Tl. Feldspat und $1^3/_4$ Tl. Magnesia alba beimischte. Die Zusätze von Ton und Feldspat gaben der Grundmasse die teigige, halb geschmolzene Beschaffenheit. Zur Deckmasse wurden zwei Vorschriften gegeben, die eine ganz ohne, die andere mit einem sehr kleinen Bleigehalt: $37^1/_2$ Tl. Quarzmehl, $27^1/_2$ Tl. Borax, 30 Tl. Zinnoxyd, 15 Tl. kohlensaures Natron, 10 Tl. Salpeter, 5 Tl. Magnesia alba (geben nach dem Schmelzen 92 Tl. Email) oder $37^1/_2$ Tl. Quarzmehl, 24 Tl. Borax, 25 Tl. Zinnoxyd, 15 Tl. Bleiweiß, $14^1/_2$ Tl. kohlensaures Natron, 10 Tl. Salpeter, 5 Tl. Magnesia alba, geben auch 92 Tl. Email. Beide Sorten Email wurden nach dem Schmelzen und nach dem Abschrecken mit $6^1/_2$ Tl. Quarzmehl, $3^2/_3$ Tl. Zinnoxyd, $^2/_3$ Tl. kohlensaurem Natron und $^3/_4$ Tl. Magnesia alba mit Wasser in der Glasurmühle zu einem unfühlbar feinen Schlamm gemahlen, auf die im Muffelofen eingebrannte Grundmasse aufgegossen und ebenfalls eingebrannt.

Nach einer alten Vorschrift wurde ein Gemenge von 30—50 Tl. Kieselerde, 10—20 Tl. Feuerstein, 10—20 Tl. Porzellanerde, 8—16 Tl. Pfeifenton, 6—10 Tl. Kreide, 5—15 Tl. Porzellanmehl, 20—40 Tl. Borsäure, 6—10 Tl. Salpeter und 2—6 Tl. Gips oder: 30—50 Tl. Quarz, 20 bis 30 Tl. Granit, 10—20 Tl. Borax, 6—10 Tl. Glas, 10—15 Tl. Magnesia, 5—20 Tl. Feldspat, 10—20 Tl. verwittertes kohlensaures Natron, 5—15 Tl. Kalk, 2—8 Tl. Schwerspat und 3—10 Tl. Flußspat geschmolzen, die fein gemahlene Masse dünn auf das zu emaillierende Gefäß aufgetragen und eingebrannt, worauf man langsam abkühlen ließ. **(Dingl. Journ. 147, 237.)**

Nach einem in **D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 21** beschriebenen Verfahren erhielten die abgebeizten Eisengegenstände eine Grundemailschicht aus einem gefritteten Gemenge von 6 Tl. Flintglas, 3 Tl. Borax, 1 Tl. Mennige, 1 Tl. Zinnoxyd mit 2 Tl. Knochenkohle, worauf zwei weitere Schichten, bestehend aus 32 Tl. gebrannten Knochen, 16 Tl. Kaolin, 14 Tl. Feldspat, 4 Tl. Pottasche (16 Tl. Flintglas, $5^1/_2$ Tl. gebrannten Knochen und 3 Tl. geglühtem Quarz), bzw. 4 Tl. Feldspat, 4 Tl. reiner Sand, 4 Tl. Pottasche, 6 Tl. Borax, je 1 Tl. Zinnoxyd, Salpeter, Arsenik, Kreide (ebenfalls geglüht, abgeschreckt, mit $5^1/_2$ Tl. gebrannten Knochen und mit 3 Tl. Quarz verrieben), aufgeschmolzen wurden.

Eine andere Vorschrift zur Herstellung von Eisenwarenemail lautet nach C. Whiting, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1853: Man mahlt ein verglastes Gemenge von 100 Tl. Kieselsäure, 35 Tl. Soda, 75 Tl. Borax, 20 Tl. Gips und $1^1/_8$% der ganzen Masse an arseniger Säure, setzt 5% fetten weißen Ton zu, ferner zur Erhöhung der Opazität $^1/_2$ Tl. kohlensaurer Magnesia, rührt mit Wasser, dem $^1/_8$% Magnesiumsulfat zugesetzt ist, zu einem dicken Brei, streicht auf und brennt bei dunkler Rotglut ein.

In einem älteren Verfahren wurde vorgeschlagen, einen Grundschmelz aus Graphit, Koks, Schlacke oder Kaolin, Flußmittel und einer Abkochung von Bleioxyden mit Leinöl aufzutragen

und einzubrennen und dieses Grundemail nachträglich mit beliebigen anderen Schmelzfarben, die ebenfalls mit Leinölmischung oder mit Wasser angerieben werden sollten, zu versehen. **(D. R. P. 56 218.)**

Einige Vorschriften zur Herstellung von Eisenemailliermassen mit Verwendung von Borax finden sich in einer zusammenhängenden Arbeit über Industrie der Borsäure und des Boraxes von **Scheuer in Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 241.** Eine bleifreie Grundmasse setzt sich z. B. zusammen aus 9 Tl. Quarz, 3,5 Tl. Soda, 7 Tl. Borax, 2 Tl. Zinnoxyd, 1 Tl. Zinkoxyd und 2 Tl. Magnesia, während eine leicht schmelzbare Grundmasse aus 22 Tl. Borax, 36 Tl. Quarz, 5 Tl. Bleiweiß, 2 Tl. Soda und 1 Tl. Magnesia besteht. Als Deckmasse oder -glasur verwendet man eine vermahlene Mischung von 20 Tl. Quarz, 12 Tl. Borax, 4 Tl. Bleiweiß, 6 Tl. Soda, 13 Tl. Zinnoxyd, 5 Tl. Salpeter und je 3 Tl. Magnesia und kohlensaurem Ammon, der man beim Mahlen noch 4—6 Tl. Magnesia und ebensoviel Quarz zusetzt. Eine bleifreie Masse enthält 20 Tl. Feldspat, 4 Tl. Quarz, 21 Tl. Borax, 13 Tl. Zinnoxyd, 4 Tl. Salpeter, 1 Tl. Ammoniumcarbonat, 2,5 Tl. Magnesia und 7 Tl. Soda.

Über eine besondere Art der Herstellung emaillierter Kochgeschirre mit einem inneren Deckemail und einem äußeren Majolikaemail siehe **D. R. P. 244 389.**

In **D. R. P. 34 396** wird das Verfahren der Emaillierung flußeiserner Dachplattenbleche näher beschrieben. Die Masse besteht aus 57,4 Tl. Kieselsäure, 24,08 Tl. Soda, 9,9 Tl. Kalk, 1,15 Tl. salpetersaurem, 6,32 Tl. borsaurem und 1,15 Tl. zinnsaurem Natron. Die Mischung wird geschmolzen, trocken gemahlen, mit 10% kieselsaurer Tonerde, 0,1% calciniertem Borax, den üblichen Farbstoffen und Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerieben, aufgestrichen und eingebrannt.

Zum Emaillieren von Fahrradbestandteilen (über Lackieren siehe **[83 ff.]**) beizt man die Teile zunächst in verdünnter Schwefelsäure, überzieht sie in getrocknetem Zustande mit Gummilösung, bestreut die feuchte Gummischicht mit feinstem Emailpulver und brennt das Glas im Ofen ein. Nach dem Schmelzen werden die Gegenstände auf warmen Herden langsam abgekühlt und mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, worauf man den Vorgang wiederholt, bis die Emailschicht völlig gleichmäßig ist. **(Techn. Rundsch. 1906, 457.)**

Das Emaillieren von Badewannen ist genau beschrieben von **F. Menzel in Keram. Rundsch. 1911, 141 u. 152.** Über die Säurebeständigkeit der Emailoberfläche von neuerdings in den Handel gebrachten nahtlosen, emaillierten Stahlbadewannen siehe **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 29.**

Zur Herstellung tiefschwarzer, rauher Metallschreibtafeln verwendet man nach **D. R. P. 77 696** eine Emailmischung aus 50 Tl. Porzellanerde, 25 Tl. Feldspat, 20 Tl. Quarz, 20 Tl. Zinkoxyd und einem geeigneten Metalloxyd als Färbemittel.

Zur Herstellung schwarzer, emaillierter Schreibtafeln überzieht man reine oder grundierte Metallbleche nach **D. R. P. 103 309** mit einem Email, das Chromoxyd, Kupferoxyd und ev. auch noch andere dunkelfärbende Metalloxyde oder deren Salze enthält und brennt ein. Durch Behandlung dieses eingebrannten Emails mit schwefelwasserstoffhaltigen Säuren oder mit Schwefelalkalien wird die Fläche gerauht.

Ein Emailfluß für Metallschreibtafeln, der, richtig eingebrannt, auch nach längerem Gebrauch nicht glatt wird, setzt sich nach **D. R. P. 104 670** zusammen aus 30 Tl. Feldspat, 20 Tl. Borsäure, 25 Tl. Kryolith, 30 Tl. Flußspat, 20 Tl. Kalkspat, 15 Tl. Aluminiumsilicat und einem Färbemittel, wie z. B. Braunstein, Kobalt- oder Kupferoxyd.

Als Emailsatz für Blechschreibtafeln eignet sich ein naß geriebenes, getrocknetes, aufgestäubtes und eingebranntes Gemenge von 7—12 Tl. Kobaltoxyd, 1—6 Tl. Pfeifenton, 1—5 Tl. Braunstein und 2—7 Tl. Borax. Schrift auf dieser Tafel läßt sich trocken abwischen. **(D. R. P. 154 269.)**

Um Emailschichten zu mattieren, führt man zur Verminderung der Alkalität in die Deckmasse kieselhaltige Materialien (Quarz, Feldspat, Kaolin) ein und brennt die Masse im Ofen ein. Sollen die Tafeln als farbige oder weiße Schreibplatten dienen, so fügt man den der Deckmasse einzuverleibenden kieselsauren Materialien noch kohlensaure Magnesia, Borax oder Soda bei, um der Schreibfläche die geeignete Körnung zu verleihen. **(D. R. P. 261 114.)**

Nach **D. R. P. 235 073** kann man emaillierte Eisenplatten auf einfachste Weise mattieren, wenn man sie mit einer Lösung von 1 kg Bittersalz in 1 l Wasser bestreicht, worauf man trocknen läßt und die Tafeln bei 800°, und zwar im reduzierenden Feuer einbrennt. Die frei werdende Schwefelsäure verbindet sich mit der oberen Emailschicht und man erhält eine vollkommen gleichmäßige Mattierung. Wenn man vorher eine Zeichnung in Fettfarbe ausführte, tritt die Mattierung nur an einzelnen Stellen auf, da die Salzlösung nur die ungefetteten Stellen angreift.

Eine Masse für Mattemaillierung besteht nach **F. P. 450 458** aus 15 kg Borax, 12 kg Feldspat, 9 kg Quarz, 6 kg rohem Kryolith, 6 kg Soda, 3 kg Flußspat, 1,5 kg weißem Ton, 100 g Epidot und 50 g Kobaltsalz.

Über ein älteres Verfahren der Emaillierung gußeiserner Kacheln mit einem Email, das aus Feldspat, Flußspat, Borax, Soda und Zinnoxyd besteht, siehe **K. Waidelin** und **C. Gruber, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1863, 221.**

Bei der Herstellung emaillierter oder glasierter Eisen- oder Stahlplatten zur Bekleidung von Bahn- oder Automobilwagen erhält die Umgebung der Löcher und Aussparungen in den Platten nur eine die Oxydation verhindernde Grundemailschicht, während die weiteren

Schichten sich stufenweise von diesen Aussparungen entfernen, so daß die Emailumgebung der Aussparungen bei Schrauben oder Nägeln weniger gefährdet ist. **(D. R. P. 266 161.)**

Glasierte und emaillierte Eisenplatten für Eisenbahn- oder Automobilwagen erhalten auf einer Grundemailschicht mehrere undurchsichtige Emailüberzüge (etwa aus einem Satze: 2 Kieselsäure, 1 Aluminiumsilicat, 0,25 Mennige, 0,15 borsaures Natron, 0,015 Rutil), die nach außen immer niedrigere Schmelzpunkte besitzen, so daß die Gesamtschicht elastischer wird. Nach dem Zus.-Pat. folgen auf das Grundemail abwechselnd harte hochschmelzende und weiche niedrigschmelzende Schichten. **(D. R. P. 325 673 u. 326 784.)**

167. Gefärbte, gefleckte, marmorierte, metallsierte, lokale Emailschichten. Emailschreibflüssiigkeit.

Die Ofenglasuren sind stark bleihaltig, durch Metalloxyde gefärbt und werden entweder direkt auf den Guß oder auf schon weiß emailliertes Eisen aufgetragen. Im letzteren Falle wird die Glasur natürlich leuchtender und glänzender. Eine moderne grüne Ofenglasur, die zur Majolikaimitation oder zur einfarbigen Emaillierung verwendet werden kann, besteht z. B. aus 8 Tl. Feldspat, 20 Tl. Borax und 25 Tl. Mennige; der geschmolzenen Masse setzt man beim Mahlen 3% Chromoxyd und 3% Eisenhydrat zu.

Nach **Ph. Eyer, Ill. Ztg. f. Blechind. 1912, 1368** erhält man eine majolikaähnliche Glasur für Öfen und Kochgeschirre durch Schmelzen eines Gemenges von 28 Tl. Borax, 9 Tl. Quarz, 3 Tl. Kalkspat und 34 Tl. Mennige, das man durch je 4% Chromoxyd und Eisenoxydhydrat oliv färbt, während ein Zusatz von 3% Eisenoxydhydrat, 3% Chromeisenstein und 4% Eisenoxyd eine braune Färbung erzeugt. Diese Glasur ist billig, sehr haltbar und haftet ohne Grundglasur auf dem Eisen. Bei Kochgeschirren muß natürlich innen ein weißes bleifreies Email aufgeschmolzen werden.

Über Majolikaimitationen auf emailliertem Eisenblech siehe ferner **D. R. P. 94 099.**

Über Herstellung von Majolikaimitationen aus emailliertem Metall siehe **Ill. Ztg. f. Blechind. 1908, 2534.**

Zur Herstellung majolikaähnlicher Metallplatten druckt man auf einseitig glasierte Metallflächen mit erhabenen Begrenzungen in feuerfester Porzellanfarbe Muster auf und trägt dann innerhalb der Grenzen Glasflüsse ein, die man schließlich einbrennt. **(D. R. P. 33 199.)**

Um Metallwaren rot zu emaillieren, bedient man sich nach **Sprechsaal 1911, 156** eines Grundemails, das durch Schmelzen, Mahlen und Mischen des Schmelzgutes von 30 Tl. Feldspat und 25 Tl. Borax, mit 10 Tl. rohem Ton, 6 Tl. Feldspat und 1,25 Tl. kohlensaurer Magnesia erhalten wird. Man trägt den feinen Brei naß auf die gereinigten Gegenstände auf und brennt ein. Dann bestreut man die Gegenstände, die so mit der Grundmasse überzogen wurden, mit einer gefritteten Deckmasse aus 37,5 Tl. Quarzmehl, 27,5 Tl. Borax, 50 Tl. Zinnoxyd, 15 Tl. Soda, 10 Tl. Salpeter und 3 Tl. Eisenoxyd und brennt abermals ein.

Zur Herstellung gefleckter und marmorierter Emailwaren kann man die eingebrannte Grundmasse auch mit einer Deckmasse überziehen, die unlösliche Carbonate bildende Sulfate des Nickels, Kobalts, Kupfers, Chroms, Eisens oder Mangans enthält. Man überstäubt die noch feuchte Deckmasse mit calcinierter Soda, trocknet und brennt ein. **(D. R. P. 77 011.)**

Zur Herstellung gefleckter Eisenemail beizt man die Bleche nach **F. Staley, Keram. Rundsch. 1912, 24** in 9proz. Schwefel- oder Salzsäure und spült nur oberflächlich ab, so daß noch freie Säure neben den gebildeten Eisensalzen haften bleibt. Bringt man nun das infolge des gelösten Natriumsilicates alkalische, graue Email auf (ein Grundemail wird vorher nicht aufgetragen), so bildet sich aus dem auf dem Blech vorhandenen Ferrosulfat bzw. Ferrochlorid Ferrohydroxyd, das an der Luft schnell in Ferrihydroxyd übergeht und die Fleckenbildung bewirkt, da beim Einbrennen des Emails diese Stellen durchsichtig werden. Wesentlich ist für das Gelingen des Verfahrens feine Mahlung und nicht zu schwacher Auftrag der Emailmasse.

Um gefleckte Emailwaren herzustellen, spritzt man nach **D. R. P. 85 304** eine Aufschlemmung von Ultramarin in Wasser auf den getrockneten Emailboden und brennt ein.

Geflecktes saures Email auf Eisengegenständen wird nach **D. R. P. 92 024** dadurch hergestellt, daß man das zu emaillierende Metall auf elektrolytischem Wege mit einer dünnen Kobalt- oder Nickelschichte überzieht, wodurch nicht nur ein festeres Haften des Emails, sondern auch die Fleckung der Emailmischung erzielt wird dadurch, daß ihre sauren Bestandteile teilweise oxydiert werden.

Nach **A. P. 1 001 511** erhält man fleckiges Email dadurch, daß man der trockenen Emailmasse zerkleinertes, geschmolzenes farbiges Glas, hergestellt aus Emailfarbkörper und Glas zusetzt, d. h. daß man drei oder mehrere solcher Mischungen auf die vorgewärmte Metalloberfläche aufstäubt und einbrennt.

Über die Herstellung marmoriert emaillierter Gegenstände siehe auch **D. R. P. 64 301.**

Zum Emaillieren von Stahl- und Eisenblechen in nur einem einzigen Auftrage verwendet man nach **D. R. P. 82 286** eine Masse, die aus 130 Tl. Feldspat, 125 Tl. Borax, 70 Tl. Quarz, 25 Tl. Soda, 17 Tl. Salpeter, 10 Tl. Flußspat, 4 Tl. Antimon und 0,5 Tl. Kobalt besteht. Die Masse wird aufgetragen und in noch feuchtem Zustande mit Metallsalzen (Eisen- oder Kupfersulfat) bepudert, wodurch verschiedene durch Oxydation entstehende Flecken erzeugt werden, die dem Email nach dem Brennen ein eigenartiges Aussehen erteilen.

Eine Schwingmaschine zur Erzeugung wolkenähnlicher Gebilde beim Emaillieren ist in **D. R. P. 160 794** beschrieben.

Zum Hervorbringen wolkenartiger, reliefförmig heraustretender, altkupferartiger Gebilde auf schwarz voremaillierten Gegenständen bringt man eine leicht fließende und durch Bewegung des Gegenstandes wolkenartig sich verteilende Glasur auf, die aus 27,1 Tl. Borax, 12,4 Tl. Kieselgur, 34 Tl. Glas, 2,3 Tl. Bicarbonat, 16,8 Tl. Eisenoxyd, 1,2 Tl. Eisenvitriol, 4,6 Tl. kohlensaurem Kupferoxyd und 1,5 Tl. Graphit gemischt wird. **(D. R. P. 304 759.)**

Über Ursache und Regelung der Fleckenbildung in Metallemail siehe das Referat in Sprechsaal 1912, 241.

Zur billigen Herstellung von emailartig festen, metallisch aussehenden Überzügen auf Metallgegenständen bestreicht man die schon gefärbte und eingebrannte Grundemail mit der dünnen Lösung oder Suspension des evtl. mit Fluß- oder Trübungsmittel versehenen Überzugmetalles in Öl und schmilzt dann das Metall in die Glasurschicht ein. Die so hergestellten Metalloberflächen sind säure- und feuchtigkeitsbeständig und oxydieren sich auch bei größeren Temperaturschwankungen nicht. Es empfiehlt sich, die Farbe des Grundemails dem aufzubringenden Metall anzupassen, so also für Silber, Nickel oder Aluminium einen grauen, für Stahl blauen und für Kupfer braunen Grundton zu wählen, wodurch eine erhebliche Ersparnis an aufzubringendem Metall erzielt wird. Als Flußmittel können Wismut und calcinierter Borax, als Trübungsmittel Kaolin oder Ruß dienen. Bei der Wahl geeigneter Mischungen von Metallen mit Oxyden, z. B. des Quecksilbers oder Wismuts, erhält man brünierte, patinierte oder sonstige antike Färbungen. **(D. R. P. 295 627.)**

Zur Erzeugung von metallischen Überzügen auf gebrannten keramischen oder Emailwaren brennt man eine graphithaltige Glasur auf, überstreicht diese mit einer sauren Metallsalzlösung und scheidet aus ihr durch Aufstreuen von anderen Metallpulvern das Metall aus. **(D. R. P. 328 553.)**

Zur Erzeugung einer Deckemailschicht auf Geschirren setzt man die Masse zwecks Erzielung verschiedenartig gefärbter Krystalle im Brennprozeß aus einem Gemisch von Borax, Bronzit und schwarzem Kupferoxyd zusammen. **(D. R. P. 321 840.)**

Zum einseitigen oder teilweisen Emaillieren von Metallgegenständen bedeckt man die freibleibenden Stellen des Metalles vor oder nach der Aufbringung des Emails mit einer feuerbeständigen plastischen Schutzmasse aus Schlämmkreide, Graphit, mit Ton versetztem Quarz und Quarzsand oder Kieselgur. **(D. R. P. 81 877.)**

Beim einseitigen Außenemaillieren von Gefäßen aus nickelplattiertem Schwarzblech schützt man die innere Nickelschicht gegen die Emaillierungstemperatur durch einen Metallüberzug, den man nach der Emaillierung wieder entfernt. **(D. R. P. 131 609.)**

Zur Ausführung von Schriftzügen auf weiß emaillierten Platten kann man außer Öl und Lackfarben nach Techn. Rundsch. 1907, 181 vor allem Kaliwasserglas verwenden, das mit Pigmenten angerieben wird. Vermöge der zwischen Emailmasse und Wasserglas erfolgenden chemischen Umsetzung erhält man so außerordentlich haltbare Schriftzüge, doch ist es notwendig, den Emailuntergrund vorher mit einem Brei von Magnesia oder Schlemmkreide und Benzin genügend zu entfetten.

168. Edelemail auf Metallen. Verzierte und Bilderemailschichten.

Über Kunstemail auf Metall und die Wirkungen der einzelnen Versatzstoffe siehe **Keram. Rundsch. 20, 414.**

In **Sprechsaal 53, 375 und 385** beschreibt **M. Herzel** die in der Schmuckindustrie üblichen Emaillierungsverfahren.

Über die Herstellung der Kunstemail siehe **Metall 1916, 141, 156** u. **184.**

Die Arbeitsweise beim Inkrustieren, Tauschieren und Damastzieren von Metallen durch Einlagern von Edelmetallteilchen in mit Zeichnungen versehene Metallbleche beschreibt **E. Werner** in **Elektrochem. Zeitschr. 26, 79, 104 u. 119.**

Kunstemailarbeiten werden seltener auf Eisen, meist auf Edelmetallen, Kupfer oder seinen Legierungen ausgeführt. In letzterem Falle ist zu beachten, daß die Emailschicht auf Messing oder Neusilber nur haftet, wenn man die Metalle vorher verkupfert. **(S. Tearne, Dingl. Journ. 167, 152.)**

Auch das leichtflüssigste Email verlangt eine Aufschmelztemperatur von 700—1000°, so daß eine Emaillierung von niedriger schmelzenden Metallen, wie z. B. Aluminium, Zink, Weichmetall usw., nicht ausführbar ist, besonders dann, wenn sich die Metalle, wie z. B. Zink, bei hoher Temperatur verflüchtigen. In allen diesen Fällen kommt nur ein Emaillack in Betracht, der bei etwa 150° eingebrannt wird. (Techn. Rundsch. 1912, 453.)

Als fruchtsäurebeständige Emailmasse für kupferne Kochgefäße eignet sich ein streichbarer einzubrennender Brei aus 12 Tl. Flußspat, 12 Tl. ungebranntem Gips und 1 Tl. Borax. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 616.)**

Die Herstellung von Kunstemail auf Metallen ist in einem Referat in Sprechsaal 1912, 466 genau beschrieben. Je nach dem Auftrag dieser Emailmassen unterscheidet man vier verschiedene Methoden:

Email cloisonné wird hergestellt durch Ausfüllung kleiner, beim Auflöten dünner Drähte auf die Metalloberfläche entstandener Zellen mit den pulverförmigen oder pastenartigen Emailmischungen, worauf man trocknet und die Masse bei Schmelztemperatur einbrennt.

Email champ-lévé ist eine Cloisonnéarbeit, bei der die Zellen nicht durch Auflegen von Draht, sondern durch Aushöhlung der Metalloberfläche geschaffen werden.

Email von Limoges wird durch bloßes Auflegen der flüssigen transparenten Emailmasse auf die Metalle ohne Anwendung von Zellen hergestellt, während schließlich

Perlförmiges Email durch Auftragen völlig opaker Emailmassen auf Kupfer oder transparenter Emailmassen auf Gold und Silber erhalten wird. Die genannte Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit der Zusammensetzung der Emailmassen, über die in der Literatur noch wenig bekannt ist, doch muß bezüglich der zahlreichen Angaben über die Mischungsverhältnisse der einzelnen Bestandteile auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Über Ausführung und Verwendung von Reliefemail siehe **A. Schnüttgen** in **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1886, 335.**

Nach **D. R. P. 52 461** kann man Eisen zu Zierzwecken mit einem haltbaren Emailüberzuge versehen durch Einbrennen einer Mischung von Nickeloxyd, Chromeisen, Stearin und Terpentinöl unter Zusatz eines Bleiglasflusses. Auf diesen Untergrund lassen sich dann noch weitere Schmelzfarben aufbringen.

Zur Herstellung von Edelemailüberzügen auf Metallen verwendet man nach **D. R. P. 56 218** ein mit Fluß versetztes Pulver von Graphit, Koks, Schlacke oder Kaolin, das man mit Wasser oder mit einer mit Bleioxyden oder Bleiboraten verkochten Leinölmischung und beliebigen Schmelzfarben verreibt. Letztere können auch für sich mit der Leinölmischung oder mit ätherischen Ölen angerieben auf das Grundemail vor oder nach seinem Einbrennen aufgetragen und sodann eingeschmolzen werden. (Vgl. **D. R. P. 57 705.**)

Zur Herstellung erhabener Verzierungen auf Metallgegenständen bringt man auf die Grundemail der emaillierten Gegenstände eine leichtschmelzbare Emailschicht und dann eine aus schwer- oder nichtschmelzbaren Stoffen bestehende geformte Masse (Porzellan oder Ton) auf, vereinigt das Ganze im Brande und mustert die Schicht mittels des Sandstrahlgebläses. **(D. R. P. 148 784.)**

Das Einbrennen dekorativer Muster oder Ornamente in das Email muß durch plötzliche Erhitzung erfolgen, da die Emailschicht bei langsamem Anwärmen wegen des großen Ausdehnungsunterschiedes zwischen Metall und Email noch vor seiner Erweichung abspringen würde. Außerdem muß dieses Verfahren öfter wiederholt werden, und es empfiehlt sich daher, nach der einfacheren Methode des **E. P. 1844/11** das Emailpulver mittels eines Bindemittels aufzutragen, das sich wie z. B. Firnis bei 1—2stündigem Erhitzen auf 160—260° völlig verflüchtigt. Die Ware wird demnach zuerst auf niedere und dann zum Einbrennen des Emails auf höhere Temperatur erhitzt.

Zur Herstellung teilweise emaillierter, teilweise galvanoplattierter Metallgeschirre werden nach dem Auftragen des Emails die Stellen, die plattiert werden sollen, mit einem Überzug versehen, der aus einem Bleiemail (aus Mennige, Borax und Soda) besteht. Nach dem Einbrennen lassen sich diese Stellen als spröde gewordener Belag leicht entfernen, worauf die freigelegten Metallflächen galvanisch überzogen werden. Vgl. auch **D. R. P. 81 877.**

Zur Herstellung innen emaillierter Metallgefäße erzeugt man nach **D. R. P. 111 371** einen dünnwandigen Hohlkörper aus Email- oder Porzellanmasse von der Form des herzustellenden Metallgefäßes, den man in üblicher Weise brennt und innen glasiert. Auf die äußere, rauhe Oberfläche wird ein mit einem Bindemittel versetztes, feines Edelmetallpulver in dünner Schicht aufgetragen, die man einbrennt. Die so vorbereitete Emailhaut wird nun auf galvanischem Wege mit einem starken Kupfer- oder Silberüberzug versehen, worauf man den so erhaltenen Metallkörper mit der festhaftenden Emailschicht wie üblich durch Abdrehen, Gravieren, Polieren usw. weiter bearbeitet.

Zur Herstellung von durchsichtigen und undurchsichtigen Emaillen auf Schmiedeeisenblechen brennt man zunächst das Grundemail ein, bedeckt dieses mit einer aus leichtflüssigem Fluß und Silberpulver in ätherischem Öl bestehenden Schicht, die getrocknet, gebrannt und poliert als Zwischenschicht und Träger für die nunmehr aufzubringende Emailschicht und der dann aufzutragenden Feingold- und Feinsilberfolie dient. Diese Emaillen sollen für Schmuckstücke und Zierfüllungen in Möbeln Verwendung finden. **(D. R. P. 319 207.)**

Zur Erzeugung von Lichtbildern auf Email wird die Emailfläche mit Flußsäure behandelt, um die Oberfläche rauh zu machen. Hierauf wird die Fläche gewaschen und mit Kollodium oder Eiweiß überzogen. Diese Schicht wird z. B. mit Silbernitratlösung lichtempfindlich gemacht und dann dabei verfahren wie bei der allgemein befolgten Darstellung photographischer Bilder **Bd. II [567]** Das fertige Bild kann mit Öl- oder Wasserfarben ausgemalt und zuletzt mit einem Firnis aus Schellack und Alkohol überzogen werden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 495.)**

Um mittels Stahldruckes Bilder auf Emailschildern anzubringen, bedient man sich des Abziehverfahrens: Man verwendet nach **Sprechsaal 1911, 306** Stahlplatten, in die das Bild mit Salpetersäure eingeätzt ist. In die entstehenden Vertiefungen wird die mit Druckfirnis ange-

riebene, einbrennbare Glasfarbe eingespachtelt, die man nachträglich mit Druckpapier abzieht. Man legt dieses dann mit der Bildseite auf die Emailschicht, befeuchtet mit Wasser, zieht das Papier ab und brennt das farbige Bild ein. Für jede einzelne Farbe ist natürlich eine eigene Platte nötig. Zwei Modifikationen des Verfahrens siehe im Original. — Vgl. **[598 ff.]**.

Über Herstellung von Druckplatten für die Emailindustrie auf photographischem, statt wie bis dahin fast ausschließlich auf lithographischem Wege, siehe **A. Stadler, Keram. Rundsch. 21, 227.**

Zur Herstellung von Emailbildern auf metallenen Schmuckgegenständen stellt man zunächst nach einem Negativ des Bildes mittels des sog. Gelatinequellverfahrens **Bd. II [596]** ein Relief her, das man in Gips abformt, in Hartbronze oder Stahl gießt und mittels einer Reproduziermaschine in das zu verarbeitende Metall einschneidet, worauf das geschnittene Reliefbild emailliert wird. Man erzielt so eine reine Bildwirkung, das heißt an den dunklen Stellen des Originales sind Vertiefungen, die mit dunkel gefärbtem Email ausgefüllt werden, so daß an diesen Stellen auch das Emailbild dunkel gefärbt erscheint und in den Lichtern dünne und demnach transparente Emailschichten. **(D. R. P. 299 925.)**

169. Zellenemail (-imitation), Nielloarbeiten.

Über japanische Cloisonné-Emailarbeiten siehe das interessante Referat in **Sprechsaal 1912, 612.** Zur Herstellung dieser Emailarbeiten auf Kupfer überträgt der japanische Künstler den auf Papier oder Seide gezeichneten Entwurf mittels indischer Tinte auf die gehämmerte, sorgfältig geglättete Kupferoberfläche und befestigt die zur Erzeugung der Zellen dienenden dünnen Metalldrähte (aus Gold, Silber oder Kupfer), entsprechend der Linienführung des Musters mit Hilfe eines aus den Wurzeln einer bestimmten Orchideenart gewonnenen Klebstoffes. Mit größter Geduld müssen die einzelnen, sauber gebogenen und gefeilten Drahtstücke zur Zeichnung vereinigt werden, worauf man gepulvertes Email oder feine Schnellotfeilspäne über das Stück siebt und dieses dann zur Befestigung der Zellen erhitzt. Nunmehr werden die verschieden gefärbten Emailpasten in die Zellen gefüllt, worauf man in mehreren Bränden die bei verschiedener Temperatur schmelzenden Emailsorten einbrennt und die Oberfläche zuerst mit Steinen, dann mit Holzkohlenpulver und zum Schluß mit Hirschhorn und Rüböl schleift, bzw. poliert. Bei einer Variation des Verfahrens (musen-jippo) entfernt man die Metalldrähte nachdem die Zellen gefüllt und die Emailpasten im Schatten eingetrocknet sind, brennt das Stück, legt später die Drähte wieder auf das verglaste Email auf, bringt eine zweite Emailschicht auf und wiederholt den Prozeß bis zur Erzielung vollkommener malerischer Wirkung. Vgl. **Sprechsaal 1885, 275.**

Über die Herstellung dieser Gold- und Silberinkrustationen und über Erzeugung damaszierter Bronze siehe **H. Bouilhet in Dingl. Journ. 185, 443.**

Über Cloisonné und Champ-lévé-(Email-)Arbeiten siehe auch **Hess. Gew.-Bl. 1873, 312.**

Zur elektrolytischen Erzeugung von Edelmetallinkrustationen als Nachahmung ostasiatischer Zellenarbeiten führt man die Zeichnung mit bleiweißhaltiger Farbe aus, füllt die Zwischenräume mit einem Firnis, der weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen wird, hängt den Gegenstand als Anode in sehr verdünnte Salpetersäure und bringt ihn, wenn die Ätzung tief genug ist, gut gewaschen in ein elektrolytisches Silber- oder Goldbad. Ist die Vertiefung mit den edlen Metallen ganz angefüllt, so wird die Operation unterbrochen, der Firnis entfernt und der Gegenstand poliert. **(Dingl. Journ. 185, 443.)**

Um Metallgegenstände mit vertieften Zellen zu versehen, die zur Aufnahme von Email dienen sollen, überzieht man einen keramischen Körper nach **D. R. P. 151 265** mit einem Decklack, in den man die Umrisse der gewünschten Emaileinlagen einkratzt, worauf man jene leitend macht. Elektrolysiert man nun, so füllen sich die eingekratzten Umrisse mit einem Metallniederschlag. Man entfernt nun den Decklack und überzieht den Gegenstand vollständig mit Metall, wobei naturgemäß die vorher angebrachten Umrißlinien mitwachsen; man kann dann das Email einlassen und einbrennen, ohne daß ein Verlaufen der Farben möglich ist.

Nach **C. Fleck, Keram. Rundsch. 1911, 247** läßt sich die mühsame Technik des Cloisonné und der Champ-lévage durch die bequeme Art eines photochemischen Verfahrens ersetzen. Man überträgt zu diesem Zweck das Bild eines Glasnegatives auf eine Kupferplatte, die man vorher in gereinigtem Zustande mit einem Gemisch von 40 g reinstem Fischleim, 30 ccm Hühnereiweiß, 3—5 g Ammoniumbichromat und 10—15 ccm Ammoniak in 100 ccm destilliertem Wasser gleichmäßig überzieht, worauf man trocknet und 5—7 Minuten unter dem Negativ im direkten Sonnenlichte belichtet. Dann wäscht man das unbelichtete Chromsalz aus, färbt die Schicht um das Bild sichtbar zu machen mit einer $^1/_2$ proz. wässerigen Methylviolettlösung und brennt über einer Heizquelle bis zu kastanienbrauner (nicht schwarzer!) Färbung ein. Dann ätzt man die Platte, die auf der Rückseite durch einen Schellacküberzug geschützt ist, 3 Minuten in einer 40grädigen Eisenchloridlösung, bringt sie $^1/_2$ Minute lang in ein Klärbad, das 50 g Kochsalz und 100 ccm Eisessig in 1 l Wasser enthält, und ätzt nun mit Hilfe aufgewalzter Tiefätzfarbe im gleichen Eisenchloridbade nach, um schließlich die nunmehr genügend tiefen Felder mit buntem Email auszustreichen, das man dann einbrennt.

Zur Herstellung von Cloisonné-Imitationen werden die mit Durchbrechungen oder Aussparungen versehenen Gegenstände nach **D. R. P. 90 880** mit einer Gelatineschicht überzogen,

die ein dünnes Häutchen auf diesen Durchbrechungen bildet, auf das man dann beliebige Farbstoffe aufträgt.

Über Herstellung von Intarsien in Metall mit Hilfe des siegellackartigen Inkrustationskittes, einem Gemenge von Schellack, Galipot, dickem Terpentin, Körperfarben und Füllmitteln siehe **Farbe und Lack 1912, 302.**

Zur Herstellung eines Schutz- oder Zierüberzuges auf Metallflächen (z. B. Eisen) überzieht man sie nach **D. R. P. 128 786** mit einem Klebstoff, bringt ein pflanzliches oder mineralisches Isoliermittel auf, versieht diese Schicht abermals mit einem klebenden Anstrich und preßt sodann feinverteiltes Kupfer ein.

Zum sog. Damaszieren von Eisen (Stahl) verkupfert man nach **Dufresne, Dingl. Journ. 143, 345** den ganzen Gegenstand, überzieht die Stellen, die nachträglich versilbert oder vergoldet werden sollen, mit Asphaltfirnis, löst die nicht geschützten Kupferstellen mit Chromsäurelösung, die Eisen und Stahl nicht angreift, entfernt dann den Firnis mit Terpentinöl und vergoldet bzw. versilbert die Kupferstellen wie üblich im Feuer.

In **Techn. Rundsch. 1906, 210** beschreibt **H. Pudor** in anschaulicher Weise die Herstellung der Damaszener Arbeiten in Japan. Im Prinzip besteht die Arbeit darin, daß man haardünne Gold- oder Silberfäden durch mechanischen Druck mit Hilfe eines dünnen Lacküberzuges in den feinsten Rillen befestigt, die man durch Schlagen mit Meißel und Hammer in den betreffenden Gegenstand erzeugt. Diese parallel senkrecht und gekreuzt gegeneinander laufenden Linien bilden eine Art Rastergrundlage, in der die verschiedensten Zeichnungen dem Geschmack des Künstlers entsprechend durch Goldfäden ausgekleidet werden.

Beiträge zur Geschichte der Nielloarbeit liefert **Hausmann** in **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1853, 641.**

Zur Herstellung der für Nielloarbeiten nötigen Metallmischungen schmilzt man nach **K. Knowlys (Polyt. Notizbl. 1852, 91)** 0,5 Tl. Silber, 3 Tl. Kupfer, 5 Tl. Blei, 0,5 Tl. Salmiak und überschüssigen Schwefel, gießt, wenn der Salmiak verflüchtigt ist, die gut geflossene Masse in ein Gefäß, welches Schwefelblumen enthält, und deckt zu. Nach dem Erkalten wird die Masse nochmals umgeschmolzen und in Stängelchenformen ausgegossen. Zum Gebrauch wird ein Stäbchen fein gepulvert, das Pulver mit Gummiwasser angerieben, mittels eines Pinsels in die Gravierungen eingestrichen, in einer Muffel eingebrannt und zuletzt poliert. Die erhaltenen Produkte ähneln in gewisser Hinsicht den Email- oder Cloisonnéarbeiten, doch sind sie wesentlich widerstandsfähiger als diese. Vgl. die Arbeit von **Hausmann, Dingl. Journ. 114, 292,** ferner **228, 572.**

Eine Übersicht über die Herstellung der Nielloarbeiten (Ausfüllung von Metallvertiefungen durch graue Schwefelmetalle) und die Zusammensetzung der Niellomassen bringt **H. Krause** in **Gürtl.-Bijout.- u. Metallwarenind. 1912, 20.** Im Original finden sich auch Rezepte zur Zusammensetzung der Niellomassen.

Zur Herstellung nielloartiger Verzierungen auf Eisen und Stahl wird der Gegenstand, den man zunächst blank poliert und dann durch Erhitzen mit einem schwarzen Untergrund versehen hat, nach **D. R. P. 100 143** unter Benützung einer geeigneten Reservage mit einer Zeichnung bedeckt und dann mit konzentrierter Salzsäure behandelt, so daß nur der schwarze Untergrund angegriffen wird, während das unten liegende Metall unverändert bleibt; dann spült man und entfernt die Reservage durch ein geeignetes Lösungsmittel. Natürlich kann man die durch Säure frei gelegten Metallteile weiter galvanisch oder auf anderem Wege mit Metallen überziehen.

Zur Ausführung nielloartiger Eisenarbeiten auf galvanischem Wege arbeitet man nach **Vogel** wie folgt: Die Fläche wird mit einem Firnis, ähnlich wie beim Kupferdruck, überzogen und die Zeichnung einradiert und geätzt; nach der Entfernung des Deckgrundes mit Äther, Terpentinöl usw. wird die Platte als Kathode in die betreffende Metallösung eingehängt und der Strom in Tätigkeit gesetzt, bis sich die Vertiefungen mit dem aufgelösten Metall angefüllt haben. Nach einem anderen Verfahren wird auf die Metallplatte eine auf Papier mit lithographischer Tinte angefertigte Zeichnung aufgeklebt worauf man das Papier mit angesäuertem Wasser vorsichtig entfernt und auf die Platte fein gepulvertes Glas aufpudert. Nachdem die Tinte getrocknet ist, wird das Glaspulver von der Metallfläche weggeblasen und man senkt die Platte in die Metallösung ein. Wird die Tinte durch Behandlung mit Alkohol, Terpentinöl usw. entfernt, so erscheint die Zeichnung mit der Farbe der ursprünglich angewandten Metallplatte auf entweder vergoldetem, versilbertem oder verkupfertem Grunde. **(Elsner's Chem. Techn. Mitt. 53, 69.)**

170. Kitten, Schweißen, Ausbessern, Reinigen von Emailschichten. Emailentfernung und -abfallverwertung.

Ein Metallkitt für emailliertes Eisengeschirr besteht nach **D. R. P. 16 364** aus Wasserglas, Asbest, Kalk und Gips.

Nach **Ill. Ztg. f. Blechind. 1909, 460** wird emailliertes Eisen mit einem Kitt ausgebessert, den man entweder aus 10 Tl. gebrannter Magnesia, 6 Tl. 80 proz. Chlormagnesiumlösung und 1 Tl. Wasser oder aus einem Brei von 1 Tl. Zinkweiß und 1 Tl. Schwerspat mit Natronwasserglas erhält. Ein ähnlicher Kitt, der zugleich auch gegen starke Laugen und Säuren und gegen Temperaturen von 250° widerstandsfähig sein soll, wird hergestellt aus 5 ccm Glycerin und 2 ccm Wasser unter Zusatz von 50 g Bleiglätte zu je 6 ccm dieser Lösung.

Zum Befestigen der sog. Zinkblechtapeten oder emaillierten Blechplatten an Wänden empfiehlt es sich nach **Techn. Rundsch. 1910, 354** eine dicke Paste aus Bleiweiß und Leinölfirnis, einen Linoleumkitt oder einen mit venezianischem Terpentin oder Standöl sparsam versetzten Glaserkitt zu verwenden. Dabei gilt als Voraussetzung, daß die Wand vorher einen zweimaligen dichten Ölfarbenanstrich erhalten hat. Sollte ein Ölfarbenanstrich untunlich sein, so kann auch ein Kitt aus Wasserglas und Schlämmkreide verwendet werden, doch darf in diesem Falle die vordere lackierte oder emaillierte Oberfläche der Platten nicht mit dem Wasserglas in Berührung kommen, da dieses den Lack bzw. die Glasur angreift.

Nach einem Ref. in **Seifens.-Ztg. 1911, 1014** erhält man einen Emailkitt für schadhafte durchlöcherte Emailgeschirre u. dgl. durch Vermischen von 12 Tl. Casein, 4 Tl. Kalkhydrat, 10 Tl. calciniertem Borax, 6 Tl. Natriumsilicat, 15 Tl. Quarzmehl, 5 Tl. Glasmehl, und 50 Tl. Kaolin. Der Kitt wird vor der Verwendung mit etwas Wasser angefeuchtet und stehen gelassen bis das Casein sich mit dem Alkali verbunden hat, dann verdünnt man bis zur Breikonsistenz, bestreicht die rost- und fettfreien Kittstellen, preßt die Teile zusammen und läßt an der Luft trocknen.

Nach **D. R. P. 251 059** lassen sich emaillierte Gegenstände zusammenschweißen, wenn man den erwärmten, emaillierten Schweißstellen vor der Erhitzung Borax zuführt, ebenso wie man mit Hilfe von Borax rohe Stellen nachträglich noch emaillieren kann.

Die beschädigte Emailoberfläche z. B. von Emailbadewannen läßt sich naturgemäß nicht durch eine lokale Emaillierung wieder herstellen, sondern man muß sich begnügen, die Ausbesserung mit Lackfarben vorzunehmen. Die abgesprungenen Stellen werden zunächst mit Natronlauge oder heißer Sodalösung und schließlich mit Benzin gründlich entfettet, worauf ein sehr magerer Aufstrich von weißer Lackfarbe mit Zinkweiß als Pigment aufgetragen wird. Nach einigen Tagen ist der Anstrich getrocknet, er wird mit feinem Sandpapier geschliffen und mit weiteren Aufstrichen, die schließlich sehr lackreich gehalten werden müssen, überdeckt, bis die jedesmal gut getrocknete Masse eine rein weiße, gehärtete Oberfläche zeigt. Wenn diese Anstriche mit Bernstein- oder Dammarlack in richtiger Weise ausgeführt sind, widerstehen sie längere Zeit sogar sehr heißem Wasser. **(Techn. Rundsch. 1907, 233.)**

Über die Ausbesserung schadhaft gewordener emaillierter Blechgegenstände durch Einschmelzen eines hochschmelzenden Lackes an der reparaturbedürftigen Stelle siehe ferner **Ö. P. 47 350.**

Nach **Techn. Rundsch. 1908, 442** kann man zur Ausbesserung schadhafter Emailstellen auch einen aus reinsten Ausgangsmaterialien hergestellten Glaserkitt verwenden, da er in trockener Hitze unlöslich und steinhart wird. Doch ist für einen Waschkessel, in dem mit Seifenwasser gekocht wird, ein Wasserglaskitt aus gleichen Teilen Zinkweiß und Schwerspat mit Natronwasserglas hergestellt, geeigneter. Dieser Kitt erhärtet, auf die fett- und schmutzfreien Stellen aufgebracht, zu einer auch im Wasser unlöslichen Masse, die am Eisen ebensogut haftet, wie am Email.

Einfacher ist es jedoch nach **H. Hauenschild, Techn. Rundsch. 1908, 473** die abgesprungenen Stellen mit einem dicken Brei von Portlandzement und Wasser zu bedecken und den so reparierten, emaillierten Waschkessel einige Tage zugedeckt stehen zu lassen, damit das Wasser aus dem Zementmörtel nur allmählich verdunsten kann. Zur Beschleunigung der Erhärtung bedeckt man die Kittstellen nach 24 Stunden mit Lappen, die in 30proz. Sodalösung eingetaucht wurden.

Zur Ausbesserung beschädigter emaillierter Zifferblätter verwendet man nach **Württ. Gew.-Bl. 1854, Nr. 35** ein Gemenge gleicher Teile Dammarharz und Kopal, dem man auf 5 Tl. 2 T. venezianischen Terpentin, 3 Tl. Zinkweiß und soviel Weingeist zusetzt, daß die Masse einen dicken Brei bildet. Nach Zusatz von einer Spur Berlinerblau zur Übertönung des gelblichen Stiches vertreibt man den Alkohol und schmilzt die Masse vorsichtig zusammen, worauf man mit dem Auftrag beginnen kann. Bei richtiger Herstellung werden die schadhaften Stellen vollständig überdeckt.

Nach **B. Has, Ill. Ztg. f. Blechind. 1912, 288** empfiehlt es sich, emaillierte Eisengeschirre zur Entfernung der durch das kochende Wasser abgesetzten Kalkkruste nicht mit Essig- oder Salzsäure zu behandeln, da diese in die Haarrisse der Emailschicht eindringen und das Eisen zerstören. Dagegen soll man diese Wassertöpfe alle 14 Tage mit Boraxwasser auskochen und nachträglich mit Schlämmkreide scheuern oder zur Reinigung ein Gemenge von Schlämmkreide, Seife, Öl oder Fett verwenden. Die Haarrißbildung beruht auf der verschiedenen Spannung der ungleichartigen aufeinanderliegenden Schichten. Verfasser empfiehlt daher, die Eisenkerne mit feinen Öffnungen zu versehen, so daß äußere und innere Emailschicht sich vereinigen und durch diese Vereinigung den Ausgleich der Spannungsdifferenz bewirken können.

Ein Verfahren der Emailentfernung von emaillierten Gegenständen durch mechanische Zersplitterung der Emailschicht ist in **D. R. P. 328 092** beschrieben.

Zur Entfernung der Emailschicht von abgenutzten, emaillierten Kochgeschirren bestreicht man diese nach **Thiel, D. Ind.-Ztg. 1879, 326** mit einer Carragheenmoosabkochung und bestäubt gleichmäßig mit einem verschmolzenen, gemahlenen Gemenge von 20 Tl. Kryolithmehl, 8 Tl. Porzellanton und 72 Tl. calcinierter Soda, dem man für 36 Tl. 16 Tl. Soda, 20 Tl. Kaliumcarbonat und 28 Tl. Kalisalpeter zusetzt. Die Masse wird bei heller Kirschrotglut eingebrannt.

Dann wäscht man die erkalteten Geschirre in 6gräd. Salzsäurelösung, die 4—5% Zinnsalz enthält, und spült in reinem Wasser ab. Die größte Menge des Emails kann man vorher durch Eintauchen der heißen Emailgeschirre in kaltes Wasser absprengen und als teilweisen Ersatz des Kryoliths und der Porzellanerde in obigem Gemenge verwenden.

Zur Entfernung des Emails von emaillierten Gegenständen verwendet man nach **D. R. P. 176 300** heiße, wässerige Lösungen, die Ätznatron oder Oxalsäure und ein Oxydationsmittel, z. B. Braunstein, Salpeter oder chromsaures Kali enthalten, und läßt diese unter einem Druck von 7—15 Atmosphären auf die Gegenstände einwirken. Das Metall wird, ohne angegriffen zu werden, völlig vom Email befreit; aus der Lösung kann man die wertvolleren Emailbestandteile ausfällen.

Nach **D. R. P. 240 926** erhitzt man emaillierte Kunstgegenstände oder Schmuck- und Bijouteriewaren, um sie von der Emailschicht zu befreien, auf Rotglut, bedeckt sie mit 99proz. Cyankalium, erhitzt noch kurze Zeit weiter und kocht mit Wasser aus.

Nach einem Referat in **Sprechsaal 1912, 4** übt 20proz. Essigsäure die stärkste lösende Wirkung auf die Emailschicht von Eisenwaren aus, während bis zu 90% starke Essigsäure weniger weit dissoziiert ist und daher auch nur geringere lösende Wirkung auszuüben vermag.

Zur Entfernung eingebrannter Emailschilder auf Apothekerstandflaschen bedient man sich nach **Sprechsaal 1912, 714** des Sandstrahlgebläses oder ätzt die Schilder nach sorgfältiger Bedeckung der übrigen Glasteile mit einem gegen Flußsäure widerstandsfähigen Decklack in einem Flußsäurebade ab, während die auf den Emailschildern befindlichen bunten Schriftzüge vermöge ihres Gehaltes an Metalloxyden leicht durch Königswasser entfernt werden können.

Nach **Pharm. Ztg. 1910, 1057** wird die eingebrannte Schrift von Standgefäßen, Flaschen u. dgl. verändert, wenn man sie mit einem Brei aus Bimssteinpulver und roher Salzsäure behandelt. Man reibt die Fläche dann mit Bimsstein ab, wiederholt ev. das Verfahren und kann nun, da wohl die Farbe, nicht aber die Ätzung von der Glasfläche verschwindet, die sichtbaren Stellen mit Zinnober, den man mit Gummiwasser angerieben hat, wieder ausfüllen. Man trocknet, überstreicht mit Kollodium und lackiert.

Nach **Ill. Ztg. f. Blechind. 1909, 523** werden Emailreste, Abfallemail u. dgl. am besten verwertet, wenn man sie zu 20% mit frischer Masse verschmilzt.

Mangan, Chrom, Nickel, Kobalt.

Mangan.

171. Allgemeines, Herstellung, Eigenschaften, Legierungen.

Deutschl. Manganerz 1/2 1914 E.: 3 918 787; A.: 28 714 dz.

Der Braunstein (Mangandioxyd) war schon im Altertum bekannt. **Plinius** hielt ihn für ein Eisenerz, 1740 zeigte **Pott**, daß er kein Eisen enthält und um 1775 isolierte **Gahn** dann das Mangan daraus, das 1808 seinen Namen von **Buttmann** erhielt.

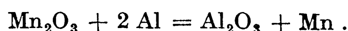
Mangan kommt hauptsächlich als Dioxyd MnO_2: Braunstein oder Pyrolusit vor, dann als Carbonat $MnCO_3$: Manganspat und in Form der Oxyde Braunit Mn_2O_3, Hausmannit Mn_3O_4 und Manganit $Mn_2O_3 \cdot H_2O$.

Über den Manganerzbau in Schweden siehe **Chem.-Ztg. 1922, 424**; in Chile **ebd. S. 131.**

Das Mangan, Mn, mit dem Atomgewicht 54,93, spez. Gewicht 7,2—8,5 und vom Schmelzpunkt 1225—1250°, ist ein grauweißes, sehr hartes Metall. Beim Erhitzen an der Luft zeigt es Anlauffarben ähnlich wie Stahl. An feuchter Luft oxydiert es sich, kochendes Wasser zersetzt es, in Säuren löst es sich zu Manganosalzen auf, und wird sogar von Essigsäure angegriffen.

Mangan tritt mit basischem Charakter zweiwertig in den sehr beständigen, meist blaßrosa, Manganosalzen, mit schwach basischem Charakter dreiwertig in den weniger beständigen Manganisalzen, mit amphoterem Charakter vierwertig im Mangandioxyd, und mit saurem Charakter sechs- und siebenwertig in den Manganaten und Permanganaten auf.

Früher wurde Mangan aus den Oxyden durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen oder mit Natrium oder aus seinem Amalgam hergestellt. Heute wird das Manganmetall ausschließlich nach dem Goldschmidtschen Thermitverfahren aus dem Gemisch von Manganoxyd und Aluminiumpulver durch Reduktion gewonnen. Die Umsetzung erfolgt z. B. nach der Gleichung:



$$Mn_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + Mn\,.$$

Das so erzeugte Mangan enthält 95—97% des Metalles, es ist mit Eisen, Kieselsäure und Aluminium verunreinigt, die z. T. im Ausgangsmaterial, dem Manganoxyd, enthalten waren. Das Manganmetall wird nahezu ausschließlich als Legierungsbestandteil verwendet; von seinen wichtigsten Verbindungen, das Mangansuperoxyd und die Salze der Übermangansäure als Oxydationsmittel.

Das aluminothermisch erzeugte, kohlefreie, etwa 99proz. Mangan verleiht den Legierungen aus Zink und Kupfer größere Festigkeit und Dichte und dient in der Menge von 2% auch zur Desoxydation von Nickelgüssen und Kupfer-Nickellegierungen, aus denen die Nickelmünzen geprägt wurden. Man setzt es auch Kupfer-Zinnlegierungen, wenn diese nicht mehr als 2—3% Zinn enthalten, ferner dem Neusilber und in Form von Mangan-Kupferkompositionen auch manchen Aluminiumlegierungen zu. Das Chrommanganin mit 30% Chrom und 70% Mangan wird durch direkte Schmelze gewonnen; es dient zur Erzeugung chromhaltigen Kupfers, da die direkte Vereinigung von Chrom und Kupfer wegen der leichten Aussaigerung des Chroms aus dem geschmolzenen Kupfer nur schwer durchführbar ist. **(Metall 1918, 57.)**

Durch das Goldschmidtsche Verfahren ist Mangan sehr billig geworden. 1 kg kostete 1865: 8500 M., 1891—1896: 32 M., 1902: 16 M.

Über Darstellung und Eigenschaften des aus Fluormangan gewonnenen Mangans siehe **Brunner, Dingl. Journ. 144, 184.**

Zur Auslaugung kieseliger Manganerze behandelt man sie mit Schwefeldioxyd, wodurch das Mangan in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt wird. Das Sulfat wird dann ausgelaugt, worauf man die Lösung zur Gewinnung des Manganvitrioles eindampft. **(D. R. P. 39 106.)**

Bei der Herstellung von Mangan und Manganlegierungen behandelt man die eisenhaltigen Manganerze zur Entfernung des Eisens zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, reduziert das Erz dann bei Rotglut mit Wassergas im Drehofen und reduziert das erhaltene Oxyd durch Schmelze mit Aluminium oder Magnesium zu Metall. Es ist in dieser Form an der Luft haltbar, während kohlenstoffhaltiges Mangan zerfällt. **(D. R. P. 70 773.)**

Zur Verarbeitung geringprozentiger Manganerze schließt man sie mit Eisensulfat auf (Eisensulfatbeizwässer), wobei nur das Mangan in Lösung geht, während Kieselsäure, Phosphor und Eisen fast vollständig im Rückstand bleiben. Nach einem anderen Verfahren kann man manganhaltige Schlacken und Erze auch durch nasse Chlorierung in der Weise aufschließen, daß man die in den Eisenwalzwerken anfallenden salzsauren Bleiwässer bei 250° zur Einwirkung bringt und das ohne Chlorentwicklung gebildete Manganchlorür durch Zersetzung oder Rückumsetzung extrahiert. **(D. R. P. 306 426** und **307 174.)** Nach dem Zusatzpatent arbeitet man unter Druck und erhält dann Manganchlorürlaugen und im Rückstand das gesamte Eisen der salzsauren Beizwässer. **(D. R. P. 309 278.)**

Über die Verwendung von mangansuperoxydhaltigen Manganerzen siehe **W. C. Phalen, Chem. Zentralbl. 1919, IV, 1043.**

Zur technischen Herstellung von Mangan kocht man zwecks Herabminderung des 5—6% betragenden Eisengehaltes auf einige Zehntel Prozent das Kupfermanganerzpulver mehrere Stunden mit 30proz. Schwefelsäure, wobei das durch nachträgliche Behandlung der Lauge mit Eisenschrot erhaltene Kupfer diese Reinigungskosten so ziemlich deckt. Den Schwefelsäurerückstand reduziert man nicht mit Kohle, da das Mangan bei Rotglut sehr viel Kohlenstoff aufnimmt, sondern mit reduzierenden Gasen, wobei die Manganoxyde zu einem graugrünen Oxydul reduziert werden, das man unter Luftabschluß erkalten läßt. Dieses Oxydul wird dann mit 18% gekörntem Aluminium und Kalk- und Flußspat als Flußmittel im Magnesittiegel geschmolzen. Man erhält so ein Mangan von 96—97% Reingehalt; den Rest auf 100 bilden Eisen und Silicium ohne Kohlenstoff. **(H. Wahl,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 351.)**

Zur Reduktion der als Psilomelane bekannten Bariummanganite zwecks Erzeugung von Bariumcarbid und metallischem Mangan behandelt man das evtl. vorgeglühte Erz mit einer dem Prozentgehalt an Erdalkalimetall entsprechenden Menge Kohle. Für 100 Tl. BaO sind 23,5 Tl. Kohle und für je 100 Tl. Sauerstoff 75 Tl. Kohle nötig. Man erhält so Bariumcarbid, das unter Gewinnung von Barythydrat und Acetylen durch Wasser zersetzt werden kann, und ferner direkt verkaufsfähiges Manganmetall, das evtl. durch Raffinieren mit Kalk oder durch Umschmelzen mit Manganoxyd gereinigt wird. **(D. R. P. 130 664.)**

Zur Gewinnung von Manganmetall calciniert man den zu reduzierenden Braunstein teilweise bei Rotglut und unterwirft das Gemenge des calcinierten und des nichtcalcinierten Erzes dem Tammschen Reduktionsprozeß mit Kienruß, Öl oder anderen kohlenstoffhaltigen Reduktionsmitteln zugleich mit weißem oder grünem Fluß als Flußmittel im Graphittiegel. **(D. R. P. 250 035.)** — Weitere Darstellungsmethoden **[173 ff.].**

Zur Gewinnung des Mangans oder kohlenstoff- und siliciumarmer Manganlegierungen oxydiert man z. B. eine 10% Silicium enthaltende Manganlegierung, wie Mangansilicid in Gegenwart von mit Siliciumoxyd Silicate bildenden Stoffen mit Luft unter Zusatz von Sauerstoffmanganverbindungen. Man arbeitet zweckmäßig in einer Bessemerbirne, durch deren geschmolzenen Inhalt man den Luftstrom einbläst. **(D. R. P. 327 291.)**

Zur Gewinnung von Mangan, Chrom oder ähnlichen Metallen aus ihrem Oxyden erhitzt man diese mit Natriumsilicium oder Eisennatrium in einem heißen Tiegel und erhält so durch glatte Reduktion des Oxydes das betreffende Metall. **(D. R. P. 330 679.)**

Über Legierungen des Mangans mit Kupfer, Zinn, Zink und Blei, siehe **J. F. Allen, Dingl. Journ. 198, 517.** Die Erzeugung der Grundlegierung, enthaltend 75% Cu und 25% Mn, aus Manganoxyd und Kupferoxyd und ihre Weiterverarbeitung mit Zink werden beschrieben.

Zur Herstellung von **Manganlegierungen** schmilzt man 10 Tl. 65proz. Ferromangan mit 3 Tl. Quarzpulver, 1 Tl. Kryolith und 10 Tl. Kupfer, Nickel, Zinn oder Zink, wobei das Eisen in die Schlacke gehen soll. **(D. R. P. 48 576.)**

Das Ferromangan des Handels „80proz. Ferro" besteht aus (Proc.) 76,95 Mangan, 15,45 Eisen, 6,50 Kohle, 0,90 Silicium, 0,22 Phosphor, 0,01 Schwefel. Es ist seines hohen Kohlenstoffgehaltes wegen zur Verwendung als Widerstands-Drahtmetall ungeeignet.

An Kohlenstoff und Silicium arme Manganlegierungen erhält man durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff in die geschmolzene siliciumreiche Manganlegierung. **(A. P. 1 363 657.)**

Zur Herstellung einer magnetisierbaren Manganlegierung führt man in geschmolzenes Mangan oder in Mangankupfer mit mindestens 9% Mangan mindestens 3% Aluminium, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut oder Bor ein und erhitzt die Legierungen zur Erhöhung ihrer magnetischen Eigenschaften nach weiterem Zusatz von Blei zur Erzielung günstiger mechanischer Eigenschaften auf eine Temperatur, die niedriger als jene ist, bei der die betreffende Legierung beginnt unmagnetisch zu werden. **(D. R. P. 144 584.)**

Über die ferromagnetischen Manganlegierungen polemisiert ihr Erforscher **F. Heusler** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2253.** Vgl. die Erwiderung von **E. Wedekind,** ebd. **S. 2524.**

Zum Ersatz des Ferromangans dient neuerdings das Silicomangan, das in zwei Arten, mit 60—70% und mit 45% Mangan und 20—25%Silicium, in den Handel kommt. Auch Silicomanganaluminium mit 10—12% Aluminium und Ferrowolfram werden im elektrischen Ofen, letzteres direkt aus Wolframit, als Wolframpulverersatz bei der Herstellung von Spezialstählen, besonders Schnelldrehstahl, erzeugt. Geringere Bedeutung besitzt das Ferromolybdän, das man direkt aus Molybdänit gewinnt, wogegen Ferrovanadin und Ferrotantal für die Fabrikation von Spezialspänen von Bedeutung sind. **(P. Girod, Génie civil 1906, 79.)**

Über Herstellung einer Manganlegierung mit weit vorherrschendem Magnesiumgehalt siehe **A. P. 1 377 374.**

Zur Erzeugung von Mangankupferlegierungen mit beliebig hohem Eisengehalt, die ihrerseits zur Herstellung von eisenreichem Messing dienen, setzt man dem Mangankupfer evtl. neben Zink, Zinn oder Aluminium Silicium in Form von Ferrosilicium zu. **(D. R. P. 303 864.)**

Über Herstellung von Mangansilicid, das in eisenfreiem Zustande zur Raffination verschiedener Metalle dienen kann, siehe **J. Becker, Metallurgie 1907, 317.**

Über Herstellung des Manganborides MnB bzw. MnB_2 aus Manganoxyd-Borpastillen im elektrischen Röhrenofen siehe **M. B. du Jassonneix,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 2029.**

172. Manganverbindungen.

Deutschl. Mangansaures Kali und Permanganat 1/2 1914, E.: 4670; A.: 8471 dz.

Zur Herstellung von künstlichem Braunstein erhitzte **Gorgeu** Mangannitrat allmählich längere Zeit auf 158—162° und erhielt ein Produkt mit allen Eigenschaften des Polyanits. **(Ber. 1879, 1706.)**

Durch Glühen von Braunstein mit geringen Mengen Alkaliverbindungen, die man nachträglich durch Auslaugen wieder entfernt, kann man seine Reaktionsfähigkeit nach **Norw. P. 32 372** wesentlich erhöhen.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Mangansuperoxydsulfat aus Mangan, Mangano- oder Manganisalzen in schwefelsaurer Lösung mit Pukalldiaphragma, bleiernen Elektroden und einer Stromdichte von 5—16 Amp/qdm bei 50—60° ist in **D. R. P. 163 813** beschrieben.

Gewinnung von Manganaten. Man erhitzt in einem Autoklaven 100 Tl. Braunstein und 1000 Tl. 40proz. Kalilauge, nachdem man bis auf einen Druck von 100 Atm. Sauerstoff eingepreßt hat, evtl. unter Rühren mehrere Stunden auf 150—160°, bläst nach dem Erkalten den unverbrauchten Sauerstoff ab und filtriert die mit Kaliummanganat gesättigte, noch stark alkalische Flüssigkeit von dem Ungelösten, um sie zur Verarbeitung weiterer Braunsteinmengen zu verwenden. Der ungelöste Rückstand wird zur Gewinnung des ausgeschiedenen Kaliummanganates und zu seiner Verarbeitung auf Permanganat mit Wasser ausgelaugt und so vom unveränderten Braunstein getrennt. **(D. R. P. 266 347.)**

Zur Herstellung von Alkalimanganaten aus Mangansuperoxyd mittels Permanganate oxydiert man die alkalischen Lösungen des Manganoxyds unter steter Bewegung und Erhitzung mit jeweils nur sehr geringen Mengen von Permanganat, das man durch die chemische oder elektrolytische Oxydation eines Teiles des bereits vorhandenen Manganats stets von neuem in der Lösung selbst erzeugt, oder mit anderen Oxydationsmitteln. **(D. R. P. 195 532.)**

Die Herstellung von Bariumpermanganat aus den Lösungen von Kaliumpermanganat, Kieselfluorwasserstoffsäure und Bariumhydrat beschreiben **G. Rousseau** und **B. Bruneau, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1884, 397.**

Zur fabrikatorischen Herstellung der technisch wichtigsten Manganverbindung, des Kaliumpermanganats, verschmilzt man im ersten Teil des Prozesses möglichst reines manganreiches und kieselsäurearmes Erz zur Bildung des Manganates mit 50grädiger Kalilauge in gußeisernen Rührpfannen während 12—14 Stunden mit direktem Feuer, mahlt das Produkt, behandelt es

im Druckkessel bei 260—270° zwecks weiterer Anreicherung an Manganat mit Preßluft, löst die vorher grünliche, nun bräunliche Masse in filtrierter Elektrolysenlauge (siehe unten) bei 40° zu einer 25grädigen Manganatlösung, zieht sie vom Braunsteinschlamm ab und elektrolysiert sie in auf etwa 40° Bé eingedicktem Zustande mit Nickelanoden und Eisenkathoden bei 30° mit 35 Amp./qdm bei einer Spannung von 2,6 Volt. Nach 10—12 Stunden bringt man die rötliche Lösung zur Krystallisation und schleudert die Krystalle ab. Einzelheiten bringt **E. Schütz** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1628.**

Die Fabrikation von Kaliumpermanganat in einer kalifornischen Fabrik beschreibt **R. B. Springfield** in **Chem. Met. Eng. 22, 1027.**

Bei der elektrolytischen Herstellung von Permanganat verwendet man eine konzentrierte Ätznatronlösung und eine Anode aus etwas Eisen enthaltendem Mangancarbid und entfernt beim Aufhören der Permanganatbildung den Natronhydratüberschuß dadurch aus dem Anodenraum, daß man eine verdünnte Ätznatronlösung in dem Kathodenraum zirkulieren läßt, worauf man die Permanganatlösung nach der so vollzogenen Entfernung des Ätznatronüberschusses eindampft. **(D. R. P. 125 060.)**

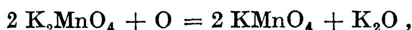
Über elektrolytische Erzeugung von Permanganaten aus Manganaten siehe **D. R. P. 28 782.**

Die elektrolytische Darstellung der Permanganate von Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalilauge, Wasserstoff und Sauerstoff bzw. Chlor ist in **D. R. P. 145 368** beschrieben. S. a. **Chem. Ztg. Rep. 1922, 2.**

Über die elektrolytische Darstellung des Permanganats aus völlig reinem, besonders chloridfreiem Manganat, das man durch einfaches Zusammenschmelzen von Braunstein und reinem Kali bei Luftzutritt gewinnt, siehe **P. Askenasy** und **S. Klonowski, Z. f. Elektrochem. 1910, 104.**

Nach **F. P. 504 316** vollzieht man die Elektrolyse mit einer in ständigem Kreislauf befindlichen warmen Manganatlösung.

Über die elektrochemische Umwandlung von Manganaten in Permanganate siehe schließlich auch **K. Brand** und **S. E. Ramsbottom, Journ. f. prakt. Chem. 1910, 336.**



Zur Gewinnung von Permanganat behandelt man Manganatlösungen in konzentrierter, stark alkalischer Form mit ozonisierter Luft im Sinne der Gleichung

$$2\,K_2MnO_4 + O = 2\,KMnO_4 + K_2O\,,$$

filtriert vom ausgeschiedenen Permanganat und verwendet die alkalische Lauge nach dem Eindampfen von neuem zur Braunsteinschmelze. **(D. R. P. 118 232.)**

Da das Kaliumpermanganat in fester Form oder in Lösung lichtempfindlich ist, wird empfohlen die Präparate in dunklen Flaschen aufzubewahren oder weiße Flaschen mit einem Lack zu überziehen, den man durch Verdünnen einer bei 200° ausgeführten Schmelze gleicher Teile Asphalt und Leinölfirnis (mit Kienrußzusatz) und Terpentinöl erhält. **(F. Simand, Dingl. Journ. 248, 518.)**

Das Kaliumpermanganat fand früher vielfache Anwendung als Bleichmittel für Leder, Gespinstfasern, auch für Öle und Fette, ferner zur Herstellung von Erdfarben, zum Beizen des Holzes, auch zur Sauerstoffgewinnung; es dient heute besonders als Desinfektions- und Oxydationsmittel.

Über die Möglichkeit der Verwendung von Übermangansäure (bereitet aus gleichen Teilen staubtrockenem Permanganat und konzentrierter Schwefelsäure) zur Entzündung des Leuchtgases, siehe **R. Böttger, D. Ind.-Ztg. 1874, Nr. 12.**

Chrom.

173. Allgemeines, Herstellung, Eigenschaften. Chromeisensteinaufschließung.

Deutschl. Chromerz 1/2 1914 E.: 63 267; A. (zus. mit Ni-erzen): 12 923 dz.

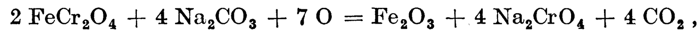
Das Chrom, Cr = 52,0, wurde 1797 von **Vauquelin** in einem sibierischen Bleierz aufgefunden. Das Element ist weitverbreitet, erscheint jedoch nie in sehr großen Mengen, vernehmlich als Chromit (Chromeisenstein $FeO.\ Cr_2O_3$) zusammen mit Mn, Mg u. Al, ferner im Rotbleierz. Für die Gewinnung des Chroms und seiner Verbindungen kommt nur der Chromeisenstein $FeO \cdot Cr_2O_3$ in Frage. Man schließt das Erz mit basischen Zuschlägen in Flammherden oxydierend auf, laugt die entstehenden wasserlöslichen Chromate aus und führt diese auf einem der in [176] angegebenen Wege in Bichromate über, die das Ausgangsmaterial für alle weiteren Chromverbindungen bilden.

Metallisches Chrom kann auf dem normalen Erzreduktionswege mit Kohle nur als Kohlenstofflegierung erhalten werden. Man gewinnt es darum ausschließlich nach dem Thermitverfahren, die Herstellung im elektrischen Lichtbogenofen und auf wässerig elektrolytischem Wege kommen wenig in Betracht. Chrom ist ein glänzend weißes bis graues Metall vom spez. Gewicht 6,8, vom Schmelzpunkt 2200°, sehr hart und spröde und bei gewöhnlicher Temperatur sehr luftbeständig, es ist feil- und polierbar. In Salzsäure löst es sich allmählich, vor allem in der Wärme, zu Chromchlorür unter Wasserstoffentwicklung. Salpetersäure wirkt auf Chrom nicht ein, da das Metall in ihr passiv wird, erst beim Erwärmen verschwindet die Passivität.

Chrom färbt die Flamme smaragdgrün. Es tritt mit basischem Charakter zweiwertig in den unbeständigen Chromoverbindungen, dreiwertig in den beständigen Chromiverbindungen, mit saurem Charakter sechswertig in den Chromaten und Dichromaten auf. Alle Salze des Chroms sind lebhaft grün, violett, gelb oder rot gefärbt, daher der Name des Elementes: χρωμα d. i. Farbe.

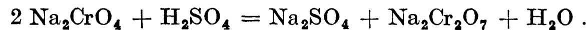
Das Metall und seine Verbindungen, beide besitzen hervorragende technische Bedeutung. Das Metall ist wichtiger Legierungsbestandteil, die Verbindungen des zweiwertigen Chroms und die Chromate dienen als Beiz-, Fixier-, Ätz- und Gerbmittel in der Färberei, Druckerei und Lederbereitung, speziell die Chromate (sechswertiges Chrom) sind starke Oxydationsmittel und finden dementsprechend als Bleichmittel für Fette und Öle, zur Entfuselung des Branntweines, zur Herstellung von Zündmassen vielfache Anwendung. Große Mengen Chromate und Chromverbindungen sind unentbehrlich in der Reproduktionstechnik (Chromat-Gelatine), als Farbstoffe für die Anstrichtechnik und den Tapetendruck und als Schmelzfarben für die Porzellanmalerei.

Zur Technologie der Alkalibichromate siehe vor allem die Abhandlung von **C. Häußermann** in **Dingl. Journ. 288, 93.** Es findet sich die Beschreibung der Chromeisensteinröstung mit Kalk und Soda, die Auslaugung der Masse, die Überführung des neutralen Chromats mittels Schwefelsäure in Bichromat,



$$2\,FeCr_2O_4 + 4\,Na_2CO_3 + 7\,O = Fe_2O_3 + 4\,Na_2CrO_4 + 4\,CO_2\,,$$

weiter die Beschreibung der Trennung der Chromate von dem gleichzeitig entstandenen Eisenoxyd, die Bildung des neutralen Chromates und dessen Überführung in Bichromat mit 80proz. Schwefelsäure im Sinne der Gleichung

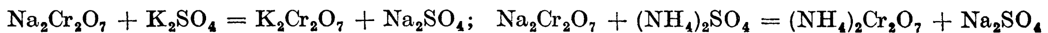


$$2\,Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O\,.$$

Weiter wird auch noch der nötige Aufwand an elektrischer Kraft und der Nutzeffekt des ganzen Prozesses angegeben.

Eine kurze Beschreibung der Fabrikation von Alkalichromaten, gestützt auf die Angaben von **Häußermann** in **Dingl. Journ. 288, 93** bringt **Lunge** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 101.**

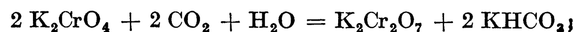
Die Herstellung des neutralen Natriumbichromates aus Chromerzen, Soda und Kreide beschreibt **N. Walberg** in **Dingl. Journ. 259, 188.** Über Herstellung von Chromaten und Bichromaten siehe ferner das nach der Gleichung



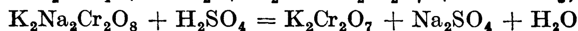
$$Na_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4; \quad Na_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2SO_4 = (NH_4)_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4$$

verlaufende Verfahren des **D. R. P. 34 031** und die in **A. P. 342 646—647** und den **E. P. 3895, 5130, 4102, 4811, 4948, 6731, 5260, 4195, 4929,** sämtlich von **1884,** und **1723** von **1885** beschriebenen Methoden.

Die Herstellung von Alkalibichromat im Sinne der Gleichungen



$$2\,K_2CrO_4 + 2\,CO_2 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2\,KHCO_3;$$



$$K_2Na_2Cr_2O_8 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

durch Aufschließen des Chromeisensteins mit Kalk und Alkalicarbonat und folgendes Behandeln der Lauge mit Kohlensäure unter Druck bzw. durch Glühen mit einem Gemisch von K- und Na-Salz ist in **D. R. P. 21 589** und **24 694** beschrieben.

Zur Aufschließung von Chromerz kann man es auch mit der doppelten Menge Natriumbisulfat und seinem halben Gewicht Schwerspat innig in Pulverform gemengt 2—$2^1/_2$ Stunden auf 600° erhitzen. Man laugt die Masse dann mit Wasser aus und fällt die Chromsulfatlösung zur Abscheidung von Chromoxydhydrat mit kaustischen Alkalien oder Soda. **(D. R. P. 50 501.)**

Zur Herstellung von Chromaten bzw. Bichromaten brennt man ein Gemenge des Chromerzes mit kohlensaurem (bzw. unter Zugabe von gebranntem) Kalk oder mit Kalk und Calciumchloridlauge bis zur Zersetzung des Calciumcarbonates, läßt dann die Oxydation sich bei niedriger Temperatur vollziehen, laugt aus und setzt den Calciumchromatrückstand mit Alkalisulfat bzw. -carbonat um. **(D. R. P. 56 217.)**

Zum Aufschließen sauerstoffhaltiger Chrom-, Mangan- und Zinnerze (z. B. Pyrolusit, Psilomelan, Hausmannit) setzt man die gepulverten Mineralien mit dem aus Soda und Eisenoxyd im Röstprozeß erhaltenen Natriumferrit $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ um, das auf Ferrochromit (Chromeisenstein) spaltend einwirkt und dabei selbst zerfällt, so daß sich Natriumchromit bildet. Dieses und das Eisenoxydul oxydieren sich an der Luft zu Chromat und Eisenoxyd, ersteres wird ausgelaugt und es hinterbleibt ein Rückstand von Eisenhydrat und Eisenoxyd mit unzersetztem Erz, der zur Verhüttung oder als Material zur Gewinnung von Eisenoxydfarben oder zur Leuchtgasreinigung dienen kann. **(D. R. P. 82 980.)**

Zur Aufschließung des Chromeisensteins zwecks Gewinnung von Chromverbindungen behandelt man ihn in Gegenwart von Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln, die wie Bleisuperoxyd, Permanganat oder Manganhydroxyd, (auch Chromsäure) bei der Lösungstemperatur des Chromeisensteins noch beständig sind. Das zugesetzte Oxydationsmittel wird in der Lösung durch elektrolytische Oxydation immer wieder regeneriert. Zur Trennung des Eisens vom Chrom führt man ersteres in wasserfreies, unlösliches Ferrisulfat über und bringt das Chromsulfat als Chromschwefelsäure in Lösung. **(D. R. P. 143 251.)**

Zur Umwandlung von Chromeisenstein in Kaliumchromat erhitzt man 100 Tl. des gemahlenen Minerals mit 250 Tl. 50grädiger Ätzlauge auf 300° und weiter zur Vollziehung der Oxydation auf 500°, laugt die gelbgrün gefärbte Schmelze aus, fällt mit Kalk die löslichen Aluminate

und Silicate, filtriert die stark alkalische Chromatlösung und benützt nach Ausfällung des Chromates die Ätzlauge zu einer neuen Operation. Dadurch, daß man die Schmelze unter reichlichem Luftzutritt ausführt, und in stark alkalischer Lösung arbeitet, kann die Temperatur von sonst 1000° auf 500° herabgesetzt werden. **(D. R. P. 151 132.)**

Zur elektrolytischen Darstellung von Natriumchromat aus Chromeisenstein schmilzt man in einem gleichzeitig als Anode dienenden eisernen Tiegel ein Gemisch von 100 Tl. Chromeisenstein und 150—200 Tl. Ätznatron, führt eine stabförmige, unten halbkugelförmig verdickte Eisenkathode in die Schmelze, schaltet den Strom von 3 Volt Spannung ein und elektrolysiert bei einer beginnende Rotglut erreichenden Temperatur, während gleichzeitig in der Nähe der Kathode ein kräftiger Luftstrom über die Schmelze geblasen wird. Nach 1—2 Stunden ist die Umwandlung vollzogen. **(D. R. P. 163 541.)**

Zur Aufschließung von Chromeisenstein erhitzt man im Rührwerkofen 50 Tl. Chromeisensteinmehl, 75 Tl. Ätznatron und 5 Tl. Braunsteinpulver unter gleichzeitigem Luftdurchleiten auf 500—600° und erhält so 95% des Chromgehaltes des Chromeisensteins als Natriumchromat. **(D. R. P. 163 814.)** Nach dem Zusatzpatent leitet man durch die aus Chromeisenstein und überschüssigem Ätznatron bestehende leichtflüssige Schmelze Luft, in feiner Verteilung um schnelle Oxydation des Chroms zu erzielen und den Zusatz von Sauerstoffüberträgern entbehrlich zu machen. Durch Vorerhitzung der Luft wird die Aufschließungszeit von etwa 2 Stunden noch erheblich abgekürzt. **(D. R. P. 171 089.)**

Zur Aufschließung von Chromeisenerzen behandelt man sie im Gemenge mit 50—70% Sodapulver oxydierend im Flammofen bei heller Rotglut, laugt das kalte Gut mit Wasser aus und wiederholt das Verfahren. **(D. R. P. 166 767.)**

Ein Verfahren zur Aufschließung der Chromerze mit Flußspat behufs Gewinnung von Chromsäure und chromsauren Salzen, ist in **Dingl. Journ. 177, 239** beschrieben.

Zur Darstellung von Chromsalzen aus oxydischen Chromerzen erhitzt man den Chromeisenstein bei Gegenwart von Kohle mit Chlor oder Chlorwasserstoff auf hohe Temperaturen, so daß die Chlorverbindungen des Eisens abdestillieren und die wenig flüchtigen Chrom-Chlorverbindungen im Rückstand bleiben. **(D. R. P. 281 996.)**

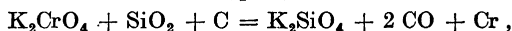
174. Chrommetallgewinnung, ohne Aluminothermie.

Le Blanc, M., Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Halle, 1902.

Die Laboratoriumsversuche zur Herstellung kleiner Mengen metallischen Chroms aus Chromhexafluorid beschreibt **W. P. Evans** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 1442.**

Das Verfahren zur Herstellung von metallischem Chrom aus Chromamalgam von **Moissan** ist in **Chem. Ind. 1879, 92** beschrieben.

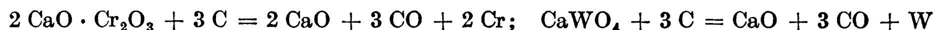
Auch durch Glühen von neutralem Alkalichromat mit Kieselsäure und Kohle,



$$K_2CrO_4 + SiO_2 + C = K_2SiO_4 + 2\,CO + Cr\,,$$

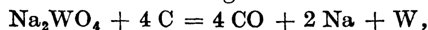
soll man Chrom in elementarer Form darstellen können. Bei vorherigem Zusatz von Eisen-, Kupfer- oder anderen Erzen erhält man die entsprechenden Legierungen. **(D. R. P. 43 213.)**

Zur Gewinnung von Chrom, Mangan, Wolfram, Molybdän, Titan erhitzt man eine Erdalkalisauerstoffverbindung des betreffenden Metalles im Gemisch mit Kohle auf 1000—1400° und erhält so



$$2\,CaO \cdot Cr_2O_3 + 3\,C = 2\,CaO + 3\,CO + 2\,Cr; \quad CaWO_4 + 3\,C = CaO + 3\,CO + W$$

unter Entweichen von Kohlenoxyd und Abspaltung von Erdalkalioxyd das betreffende Metall. Geht man von den Metallsauerstoffverbindungen der Alkalien aus,



$$Na_2WO_4 + 4\,C = 4\,CO + 2\,Na + W,$$

so gewinnt man daneben noch das betreffende Alkalimetall. **(D. R. P. 69 704.)**

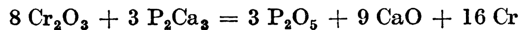
Zur Gewinnung möglichst kohlenstofffreier Metalle oder Metalloide läßt man das unreine Material im schmelzflüssigen Zustande durch eine hocherhitzte Schicht des zugehörigen Metall- bzw. Metalloidoxydes streichen, verbindet am besten den Prozeß der Reduktion der Oxyde in einem Arbeitsgang mit dieser Raffination, und erhält so Chrom, Mangan, Silicium oder deren Ferroverbindungen mit einem Gehalt von etwa 0,2% Kohlenstoff in regulinischer Form. **(D. R. P. 138 808.)**

Zur Herstellung von reinem Chrom aus seinen eisenhaltigen Verbindungen erhitzt man Ferrochrom des Handels mit 60—80% Chrom und 8—12% Kohlenstoff sowie sonstigen Verunreinigungen zusammen mit Kieselsäure und Kalk im elektrischen Ofen während 5 Minuten auf mindestens 3500° und erhält so auf dem Boden des Ofens das dichte, reine, abfließende Chrom und oben schwimmend ein Eisen- und Kalkdoppelsilicat mit den Doppelsilicaten der Verunreinigungen neben Calciumcarbid. **(D. R. P. 205 789.)**

Zur Herstellung von metallischem Chrom direkt aus dem Erz reduziert man es im Gemenge mit Tonerde oder Magnesia, die sich mit dem gebildeten Boroxyd zu vereinigen vermögen, mittels Borsiliciumlegierungen. Die erhaltenen Schlacken dienen zur Erzeugung von Boraten oder sie können mittels Kohle reduziert werden, wobei man das Bor als Legierung mit den anderen reduzierbaren Bestandteilen der Schlacke ausbringt, so daß es aufs neue für Reduktionszwecke

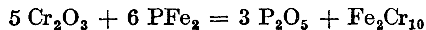
verwertet werden kann. Wie die Borsiliciumlegierungen eignen sich auch die Boride der Erdalkalimetalle, z. B. das Calciumborid, zur Reduktion oxydischer Erze des Chroms, Wolframs oder Molybdäns. **(A. P. 930 027 und 930 028.)**

Über die Anwendung von Phosphorcalcium, -aluminium oder -eisen als Reduktionsmittel, z. B. angewendet auf Chromoxyd, nach den Gleichungen:



$$8\,Cr_2O_3 + 3\,P_2Ca_3 = 3\,P_2O_5 + 9\,CaO + 16\,Cr$$

oder mit Phosphoreisen:



$$5\,Cr_2O_3 + 6\,PFe_2 = 3\,P_2O_5 + Fe_2Cr_{10}$$

siehe **A. P. 878 966.**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Chrom löst man Chromsalz in so viel Wasser, daß dieses zum fünften Teil gesättigt ist, fügt sodann Alkali- oder Erdalkalisalze, evtl. auch noch bis zur Sättigung Gummiarabicum oder Dextrin zu und elektrolysiert nunmehr kalt oder warm, wobei der Chromgehalt des Bades jedoch möglichst konstant gehalten werden soll. **(D. R. P. 66 099.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Chrom zersetzt man eine mit 5% Schwefelsäure angesäuerte Chromsulfatlösung unter Verwendung von Bleianoden, wobei die aus der Anodenabteilung abfließende Flüssigkeit durch schweflige Säure reduziert, mit geschmolzenem Schwefel behandelt und durch Zusatz von chromsaurem Natron in eine Chromalaunlösung umgewandelt, der Kathodenabteilung zugeführt wird, deren Inhalt zur Vermeidung einer Anreicherung des Natriumsulfats unter gleichzeitiger Temperaturerniedrigung einen Kreislauf beschreibt. **(D. R. P. 105 847.)**

Zur elektrolytischen Herstellung von metallischem Chrom wählt man eine Lösung von 65 bis 85 g Chromsulfat im Liter Wasser als Elektrolyt und arbeitet mit 13—20 Amp. Stromdichte, Kohlenkathoden, Blei-, Platin- oder Kohlenanoden in verdünnter Mineralsäure oder Salzlösung als Anodenflüssigkeit. Das in mehrere Millimeter dicken Überzügen ausgeschiedene hellgraue und glänzende Metall enthält nur 0,1—0,2% Eisen, ist sehr hart und spröde und tritt wie das mittels Aluminiums gewonnene Chrom in einem aktiven und einem passiven Zustande auf. **(B. Neumann, Z. f. Elektrochem. 7, 656.)**

Zur Erzeugung von reinem Chrom und Mangan oder deren Legierungen mit Eisen elektrolysiert man geschmolzenes Kochsalz mit einer Anode aus den betreffenden Metallen oder einer Metallegierung, wie z. B. Manganeisen, und sorgt durch Einschaltung eines Diaphragmas bzw. durch entsprechende Erhitzung für Abtrennung bzw. fortwährende Verdampfung des Natriums an der Kathode, wobei sich an der Anode das betreffende Metallchlorid ansetzt. Bei weiterer Einwirkung des Stromes wird das betreffende Metallchlorid an der Kathode zersetzt und es scheidet sich das reine Metall aus, während gleichzeitig aus dem am positiven Pol befindlichen Metall neue Chloridmengen entstehen und so die Badzusammensetzung konstant bleibt. Es ist auf diese Weise möglich, unreine Metalle oder Metallegierungen, aus denen man die Anoden bildet, zu reinigen. **(D. R. P. 81 225.)**

Die Chromgewinnung der Welt beträgt nach einer Notiz in **Angew. Chem. 1918, III, 285** etwa 150 000 t jährlich.

175. Aluminothermische Chromgewinnung. Chromlegierungen.

Zur Herstellung von geschmolzenem, regulinischem Chrom erhitzt man die Mischung von Aluminium mit Chromoxyd in einem Tiegel von außen bis zum Eintritt der Reaktion, wobei sich der Chromregulus unter einer Schicht geschmolzener, chromhaltiger Tonerde absetzt. (Vorläufer des Thermitverfahrens.) **(D. R. P. 112 586.)**

Zur Vergrößerung der Chrom- oder Manganausbeute, bei deren aluminothermischen Gewinnung, verarbeitet man z. B. Chromoxyd, dem man 3—4% Chromsäure zusetzt, zusammen mit 34—35% Aluminiumstaub, und erhält nach dem Abbrennen der Mischung das Metall in 90 gegen sonst 50—60% Ausbeute. Der Chromsäurezusatz bewirkt die Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit, ihren glatten Verlauf und verhindert die vorzeitige Abkühlung der Thermitschmelze. **(D. R. P. 175 885.)**

Zur Erhöhung der Chromausbeute bei der aluminothermischen Herstellung von kohlefreiem Ferrochrom aus Chromeisenstein fügt man der gewöhnlichen Mischung von Chromeisenstein und reduzierenden Metallen noch Chromoxyd zu und bringt das Gemisch zur Entzündung. Die Ausbeute wird so um etwa 15—20% erhöht, besonders wenn man jenes Gemisch vor der Entzündung auf Rotglut vorwärmt. Man erhält überdies das Ferrochrom in stets gleichmäßiger Zusammensetzung. **(D. R. P. 283 636.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man an Stelle von Chromoxyd die Oxyde des Kobalts, Nickels, Wolframs, Molybdäns oder Vanadiums zu. Man erhält so auf aluminothermischem Wege, bei richtigen Mengenverhältnissen, gleich binäre oder ternäre Legierungen, deren eine Komponente Chrom ist, und vermag also z. B. die für die Stahlindustrie wichtige Chrom-Wolframlegierung wesentlich billiger herzustellen, als wenn man die Metalle vorher mischen würde. **(D. R. P. 285 423.)**

Zur Erhöhung der Chromausbeute setzt man der Thermitmischung aus Chromeisenstein und kohlenfreiem Chromeisen Walzenzunder zu. **(Norw. P. 32 785.)**

Zur Herstellung von Chromborid stampft man auf dem Boden eines hessischen Tiegels mit Korundfütterung 5,5 Tl. amorphes Bor fest, überschichtet mit 60 g Chromthermit und 40 g des letzteren als Paste mit flüssiger Luft im Gemenge mit Bariumsuperoxyd und Aluminium, und entzündet das Gemenge mittels einer Zündkirsche. Nach Behandlung des zerkleinerten Regulus mit Königswasser hinterbleibt ein silberweißes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung CrB, der Härte 8 und so hoher Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Reagenzien, daß die Aufschließung des Materiales im Silbertiegel zu Chromat und Borat nur mittels Natriumsuperoxydes möglich ist. **(E. Wedekind und St. Fetzer, Ber. 40, 297.)**

Die Herstellung von Chromeisenmangan mit 50% Chrom und je 20% der beiden anderen Metalle durch Niederschmelzen eines mit Teer brikettierten Gemenges von Chromerz mit saurer Bessemerschlacke ist in **D. R. P. 44 896** beschrieben.

Nach **D. R. P. 89 348** werden Chromlegierungen hergestellt durch Eintragen von elektrolytisch hergestelltem Chrom in die geschmolzenen Metalle. Das Chrom wird, um die Oxydation im Moment des Einbringens zu verhindern, vorher mit einer Schicht eines Schutzmetalles, z. B. Kupfer oder Nickel überzogen. Der Chromgehalt verleiht den Grundmetallen schon in der Menge von Zehntel Prozenten große Härte und Zähigkeit und macht die Legierungen widerstandfähiger gegen hohe Temperaturen und gegen chemische Einflüsse. Metallegierungen, die Chrom in größeren Mengen enthalten, sind so hart, daß sie nur mit dem Schleifstein bearbeitet werden können.

Nach **D. R. P. 246 035** erhält man gut bearbeitbare Eisenlegierungen von großer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse aus 60% Chrom, 35% Eisen und 2—3% Molybdän. Das Molybdän trägt auch zur Verfeinerung und Verdichtung des Gefüges bei und kann, wenn auch mit weniger guter Wirkung durch Vanadium oder Titan ersetzt werden.

Säurefeste Legierungen enthalten nach **A. P. 1 375 081—083** und **1 375 672—673** der Hauptsache nach 40—60% Chrom neben Eisen, Kohlenstoff und Metallen von den Eigenschaften des Molybdäns bzw. des Nickels und Kobalts, überdies auch noch in einem Falle bis zu 4% Mangan. Kohlenstofffreie Eisen-Chromlegierungen sind nicht säurefest, können diese Eigenschaften jedoch durch Kohlung der Oberflächen und folgendes schnelles Abkühlen zwecks Bildung einer Eisen- und Chromcarbidschicht erlangen.

Eine Legierung aus 5% Chrom, 3% Mangan und 1% Silicium eignet sich zur Herstellung von Dauermagneten. **(Chem.-Ztg. Rep. 1911, 56.)**

Legierungen für elektrische Widerstände enthalten gleiche Teile Chrom und Kupfer und mehr als 10% Wolfram (im Überschuß) und Molybdän. Oder man verschmilzt Wolfram (im Überschuß) mit Aluminium und beide Metalle der Menge nach übertreffendem Chrom. **(A. P. 1 375 454—455.)**

Chromstahl für gegen Stoß und Abnützung widerstandsfähige Maschinengußteile oder Pochstempel enthält zwischen 70 und 72% Chrom, 24—23% Eisen, 0,5% Silicium, 0,08—0,06% Schwefel, 5—4% Kohlenstoff und 0,008% Phosphor und eignet sich als Ferrochrom mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt auch als Zusatz bei der Herstellung von Rädern und Schienen. **(Eng. Min.-Journ. 81 855.)**

Die Legierungen des **A. P. 1 376 062** enthalten 20—35% Chrom, 5—20% Wolfram, 1—15% Eisen mit Kobalt und Kohlenstoff als Rest auf 100.

176. Alkalichromat und -bichromat.

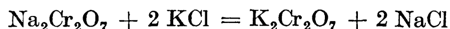
Deutschl. Kalium-Chromat- und -Bichromat (Oxyd und Hydroxyd) 1/2 1914 E.: 5468; A.: 13 251 dz.
Deutschl. Natrium-Chromat und -Bichromat 1/2 1914 E.: 5444; A.: 14 525 dz.

Über die Herstellung der Alkalichromate, der Chromfarbstoffe und der Metallchromate, auch des Chromalauns, siehe **Farbenztg. 23, 1274.** — Vgl. **[722], [723]**.

Die Elektrolyse der Chromsäure und die elektrolytische Gewinnung von Chrom und Chromatens ist in einem Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1863** beschrieben.

Über die Darstellung des Natriumbichromates s. das Referat über einen Vortrag von **G. Ulm** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 358.**

Ein Kaliumbichromat-Herstellungsverfahren nach der Gleichung



$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,KCl = K_2Cr_2O_7 + 2\,NaCl$$

aus chromsaurem Natrium ist in **E. P. 6463/1886** beschrieben.

Zur Gewinnung von Alkalibichromat behandelt man den wässerigen Extrakt einer Alkali- und Erdalkalichromatschmelze, die beide Bestandteile im molekularen Verhältnisse enthält, mit Kohlensäure und Ammoniak, filtriert, kocht das Ammoniak weg und dampft die Bichromatlösung ein. Über die Arbeitsweise, die bei Gegenwart von Magnesia in der Schmelze angewandt wird, s. eine Abänderungsform des Verfahrens in der Schrift. **(D. R. P. 128 194.)**

Zur gleichzeitigen Darstellung von Natriumbichromat und Natriumbicarbonat behandelt man eine Natriumchromatlösung mit Ammoniak und Kohlensäure, bis die Hälfte des Natriums als Natriumcarbonat niedergeschlagen worden ist, worauf man filtriert, aus der Lösung von Ammonium- und Natriumchromat das Ammoniak austreibt und die erhaltene Bichromatlösung bis zur erwünschten Stärke konzentriert. Man erhält die Hälfte des Natriums der Chromatlösung als relativ unlösliches und darum leicht abscheidbares Bicarbonat. **(D. R. P. 133 736.)**

Zur Gewinnung von Alkali-Bichromaten behandelt man Monochromate bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat mit überschüssiger Kohlensäure und Ammoniak, wobei sich Natriumbicarbonat ausscheidet und Ammoniumchromatlösung entsteht. Diese verwandelt man in Calciumchromat, das man dann mit Bisulfat zu Gips und Bichromat umsetzt. Nach einer Abänderung des Verfahrens setzt man Alkalimonochromat mit Kohlensäure in Bicarbonat und Bichromat um, filtriert ersteres ab, erzeugt mit gelöschtem Kalk Calciumchromat und verfährt weiter wie oben beschrieben. **(Norw. P. 31 375 und 31 376.)**

Ein elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von Chromaten und Alkali ist dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen von Alkalisalzen unter Verwendung von Chrom oder seinen Legierungen als Anode mit Diaphragma elektrolysiert und der Anodenflüssigkeit ein Hydroxyd oder Carbonat in einer zur Neutralisation der Lauge und im Falle der Verwendung von Chromlegierungen auch zur Ausfällung des mit dem Chrom die Legierung bildenden Metalles ausreichenden Menge zusetzt. Die sich vollziehenden Umsetzungen sind in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 143 320.)** Statt der Chrom- oder Ferrochromanode verwendet man nach einer Abänderung des Verfahrens eine unlösliche Anode in Verbindung mit einer neben dem Alkalisalz noch ein Chromsalz enthaltenden Anodenflüssigkeit, arbeitet also z. B. mit einer Mischung von Chromsulfat und Natriumsulfat als Anodenlösung, die durch Zusatz von Kalk stets alkalisch gehalten wird, bis das ganze Chromsulfat oxydiert ist, worauf man vom Gips filtriert und das Filtrat mit Schwefelsäure eindampft. **(D. R. P. 146 491.)**

Zur Überführung von Monochromat in Bichromat unter gleichzeitiger Gewinnung von Chlorat elektrolysiert man eine ein Chromat und ein Chlorid enthaltende Anodenlösung unter Benutzung eines Diaphragmas aus Asbest mit einer Platin- oder Kohlenanode und einer Eisenkathode, wobei das Chlor während der Operation erzeugt wird, oder man leitet das getrennt hergestellte Chlor in eine in einem Bleigefäß befindliche 70—80° warme, gesättigte Lösung von normalem Chromat. **(D. R. P. 164 881.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Alkalichromaten und -manganaten durch Einwirkung von Luft auf in einer Ätzkalischmelze verteilte Chrom- oder Manganoxyde ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Ätzkalis durch eine dem Oxydgehalte des betreffenden Metalles entsprechende Menge Soda ersetzt wird, und daß man gelegentlich der Kieselsäure- und Tonerdefällung des wässerigen Extraktes mittels Kalkes soviel des letzteren zusetzt, das sämtliches Alkalicarbonat in Hydrat umgewandelt wird. **(D. R. P. 310 562.)**

Zur Scheidung von Chromsalzen und Ätzalkalien, Carbonaten, Aluminaten und Silicaten der Alkalien verwendet man nach **Norw. P. 31 374** Kohlensäure bzw. organische Lösungsmittel.

Zur Herstellung von schwefelsäurefreiem Natriumbichromat dampft man Monochromatlauge auf Breikonsistenz ein, setzt die berechnete Menge konzentrierte Schwefelsäure zu, filtriert das in dieser Bichromatlösung vom spez. Gewicht 1,795 völlig unlösliche Natriumsulfat siedend ab, und dampft die Lösung zur Trockne. Zur Reinigung festen Bichromates kann man in derselben Weise verfahren, das heißt man erzeugt aus dem festen Salz mit der nötigen Wasser- oder Dampfmenge jene Lösung und filtriert von dem verunreinigenden Sulfat. **(D. R. P. 113 086.)**

Zur Gewinnung von Kalium- und Natriumbichromat neben Alkalisulfat erhitzt man die Kaliumchromatlösung mit Kaliumbisulfat, filtriert die Lösung, scheidet das Kaliumsulfat ab und läßt aus der Mutterlauge das Kaliumbichromat auskrystallisieren. **(E. P. 154810/1920.)**

Zur staubfreien Herstellung von nichtstaubendem, körnigem Natriumbichromat entwässert man das bewegte zerkleinerte wasserhaltige Salz bei einer seinem Schmelzpunkt naheliegenden Temperatur unter Überleiten von Luft, wobei während des Vorganges soviel einer Natriumbichromatlösung zugeführt wird, als auf der Oberfläche des Gutes einzutrocknen vermag, so lange bis die gewünschte Korngröße erreicht ist. Das wenig zerfließliche, in lockerer Form erhaltene lebhaft rote Salz enthält bis etwa 75% Chromsäure gegenüber 76,3% der Theorie. **(D. R. P. Anm. W. 34 674. Kl. 12 m.)**

Zur Abtrennung des Natriumchromates von den bei der Aufschließung der Chromerze erhaltenen Verbindungen entzieht man ihr das Ätznatron mit Alkohol oder Aceton und weiter Soda, Aluminate und Silicate durch Kohlendioxyd, das diese Verunreinigungen unlöslich ausfällt, und scheidet dann das unverändert gebliebene Chromat wie üblich ab. **(D. R. P. 335 306.)**

Die in der Färberei vielfach verwendeten beiden Alkalisalze der Chromsäure wirken etwas verschieden in dem Sinne, daß das Kaliumbichromat z. B. bei gewissen Marken von Anilinschwarz zu reineren Nuancen zu führen scheint, und daß es auch länger haltbar ist, als das Natriumbichromat, das nur frisch bezogen günstige Beizwirkung zeigt, so daß größere Vorräte nur in Kaliumsalz angelegt werden sollen. **(Monatsschr. f. Text.-Ind. 29, 291.)**

177. Chromsäure und ihre Regenerierung.

Über die Darstellung reiner Chromsäure aus Chromat und Schwefelsäure nach dem Stande der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts berichtet **E. Zettnow** in **Dingl. Journ. 202, 264.**

Über Darstellung der Chromsäure aus Bariumchromat und Salpetersäure, siehe **E. Duvillier, Dingl. Journ. 206, 33.**

Zur Herstellung von Chromsäure fällt man aus einer Chromatlösung mittels eines löslichen Strontiumsalzes, Strontiumchromat und ebenso aus dem Filtrat das gelöst bleibende

Strontiumchromat mit Bariumchlorid. Das Bariumchromat wird kochend mit stark überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure zersetzt und man erhält ein Gemisch von verdünnter Chromsäure und Schwefelsäure, das nach Abtrennung des Bariumsulfates zur Zersetzung des Strontiumchromates dient. Die vom Strontiumsulfat abgetrennte Chromsäurelösung wird schließlich zur Trockne gedampft. **(D. R. P. 32 697.)**

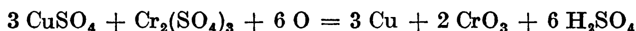
Zur Herstellung von Chromsäure verdampft man 100 Tl. grobgepulvertes Natriumbichromat und 67 Tl. 65,5grädige Schwefelsäure im Eisenkessel zur Trockne und erhitzt weiter bis eine Schmelze von Bisulfat und fester Chromsäure entsteht. Beim Abkühlen dieser auf 150° erfolgt Trennung der Schmelze in zwei Schichten; man läßt das Bisulfat ablaufen und reinigt die zurückbleibende Chromsäure, die höchstens 1,5—2% Bisulfat enthält, mechanisch. **(D. R. P. 179 304.)**

Zur elektrolytischen Darstellung von Chromsäurelösungen vollzieht man die Elektrolyse in einem besonderen Apparat, ohne Anwendung von Diaphragmen in Gefäßen, deren Kathoden- und Anodenraum durch nicht völlig zum Boden reichende Wandungen voneinander getrennt sind, wobei man die Chromoxydlösung so zufließen läßt, daß die Kathodenflüssigkeit den für den ungestörten Verlauf der Elektrolyse geeigneten Säuregehalt behält. **(D. R. P. 182 287.)**

Um zu vermeiden, daß sich bei der elektrolytischen Oxydation von sauren Chromoxydlaugen zu Chromsäure ohne Anwendung von Diaphragmen an der Kathode Wasserstoff ausscheidet, der durch seine Reduktionswirkung die Ausbeuten herabsetzt, setzt man der etwa 35° warmen Lösung von 65 g Chromoxyd und 275 g Schwefelsäure 110 g Kupferoxyd zu und erhält so nach der Gleichung

$$3\,CuSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 6\,O = 3\,Cu + 2\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4$$

bei geeigneter Stromdichte mit Bleisuperoxyd und Kupferplatten als Elektroden unter gleichzeitiger Abscheidung von Kupfer reine Chromsäure in 80% Ausbeute. Der geringe Kupfergehalt der Lösung ist für die meisten Zwecke (z. B. der Oxydation organischer Substanzen oder des Lösens von Metallen) unschädlich. **(D. R. P. 303 165.)**



Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Regenerierung von Chromsäure aus Lösungen von Chromsulfat liefern **P. Askenasy** und **A. Révai, Z. f. Elektrochem. 19, 344.**

Zur Regenerierung von Chromsäure geht man von einer Chromsulfatlösung aus, die 100 g Chromsäure und 350 g H_2SO_4 im Liter Wasser enthält, und elektrolysiert sie mit Bleielektroden in einer Diaphragmenzelle so, daß sich auf der Anodenseite Chromsäure und an der Kathode Wasserstoff bildet. Die Anodenlauge wird dann in die Fabrikation genommen, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Durch Wiederholung des Verfahrens erreicht man, ohne daß Schwefelsäureanhäufung stattfände, mit stets derselben Lauge als Sauerstoffüberträger mit 3,5 Volt Spannung und 300 Amp./qm Dichte bei 50° Badtemperatur einen Kreisprozeß. **(D. R. P. 103 860.)**

Ein elektrolytisches Chromsäurewiedergewinnungsverfahren aus sauren Chromsulfatlösungen, gekennzeichnet durch die Regulierung der Stromdichte in dem Sinne, daß der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz und freier Säure während der Elektrolyse keine wesentliche Änderung erfährt, ist in **D. R. P. 117 949** beschrieben. Nach einer Abänderung des Verfahrens stellt man den Strom zur Beförderung der ausgleichenden Wirkungen der Hydrodiffusion zeitweilig ganz ab. **(D. R. P. 138 441.)**

Die Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien auf elektrolytischem Wege beschreibt ferner **F. Regelsberger** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 1123.**

Zur elektrolytischen Regeneration von Chromlaugen führt man die zu oxydierende Flüssigkeit in einen Apparat ohne Diaphragma, Glocke oder Scheidewand durch eine mit Bleischrot bedeckte Bleiunterlage als Anode, die der Stromführung einen nicht zu geringen Leitungswiderstand entgegensetzt, hindurch und zwingt so die Flüssigkeit lange Wege zu nehmen. **(D. R. P. 251 694.)**

Die elektrolytische Regenerierung von Chromsäure ist ferner in **A. P. 1 408 618** beschrieben.

178. Chromoxyd-, -oxydulsalze. — Chromrückstände aufarbeiten.

Deutschl. Chromoxyd, -hydroxyd (Chromat, Bichromat) 1/2 1914 E.: 5468; A.: 13 251 dz.
Deutschl. Chrom-(Fe-, Cu-)aulaun 1/2 1914 E.: 1624; A.: 15 949 dz.

Zur Darstellung von krystallinischem Chromoxyd werden gleiche Gewichtsteile gepulvertes Kaliumbichromat und gepulvertes Kochsalz innigst gemischt, in einem hessischen Schmelztiegel, mit einer Lage Kochsalz bedeckt, heftiger Rotglühhitze ausgesetzt; man läßt den Tiegel im Ofen erkalten und legt ihn hierauf in eine Schale mit heißem Wasser, worin sich das Schmelzprodukt löst und das Chromoxyd in krystallinischen Blättchen mit einem Glanz, ähnlich den Goldkäferflügeldecken, zurückbleibt. Das ausgewaschene und getrocknete krystallinische Chromoxyd wird von Säuren kaum und nur schwierig von schmelzendem Salpeter angegriffen. Auf ähnliche Weise erhält man aus Eisenvitriol mit Kochsalz krystallinisches Eisenoxyd. **(Dingl. Journ. 148, 235.)**

Zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd aus Alkalichromaten verwendet man Quecksilber als Kathodenmaterial und arbeitet mit einem 70—80° warmen Elektrolyten, so daß Alkaliamalgam entsteht, das die Chromsäure so energisch zu Chromoxyd reduziert, daß Rücklösung der Säure in der gebildeten Alkalilauge nicht stattfinden kann. **(D. R. P. 109 824.)**

Beim Auflösen von ausgeglühtem Chromoxyd in Schwefel- oder Flußsäure zu den entsprechenden Chromoxydsalzen setzt man zur Erzielung leichterer Löslichkeit spurenweise Chromsäure zu. Bei genügender Konzentration tritt dann beim Erwärmen stürmisch Lösung ein, doch versagt die in verdünnter Säure langsamer vor sich gehende Reaktion, wenn das aufgeglühte Produkt zu hoch erhitzt wurde. **(D. R. P. 134 103.)**

Zur Gewinnung von Chromoxydverbindungen reduziert man Chromsäure mit Zuckerarten in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung unter Zusatz von Thiosulfat. Die Chromoxydverbindungen werden dann mit Säuren in normale oder basische Chromsalze übergeführt. **(D. R. P. 292 616.)**

Zur Herstellung von Verbindungen des dreiwertigen Chroms unter gleichzeitiger Beseitigung schwefligsaurer Abgase läßt man diese in einem Absorptionsturm auf die mit 100 Tl. 60grädiger Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 295 Tl. Natriumbichromat in 1000 Tl. Wasser einwirken, bis keine Chromsäure mehr nachweisbar ist. Die Lauge wird schließlich auf Chromsalze verarbeitet. **(D. R. P. 326 268.)**

Zur Herstellung von Chromoxydulsalzen in fester Form elektrolysiert man konzentrierte saure Chromoxydsalzlösungen, z. B. eine Chromisulfatlösung aus 500 Tl. Chromsulfat, 500 Tl. Wasser und 250 Tl. konzentrierter Schwefelsäure, im Kathodenraum mit einer Bleikathode, während der Anodenraum mit 30proz. Schwefelsäure beschickt ist, mit 1000—1500 Amp./qm. Das erhaltene Chromsulfat fällt als blaugrünes Krystallpulver mit 1 Mol. aq aus und ist beim Liegen an der Luft beständig. **(D. R. P. 115 463.)**

Zur Gewinnung von Chromsulfat kühlt man eine aus einem Chromsalz z. B. mit Schwefelsäure erhaltene Chromsäurelösung zur Abscheidung der vorhandenen Alkalisalze auf —17° ab, entfernt die Salzkrystalle durch Schleudern und sättigt die Lösung mit Schwefeldioxydgas. **(E. P. 171 149.)**

Zur Herstellung von Chromalaun leitet man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur 0,1—2,5% Schwefeldioxyd (bis die Flüssigkeit deutlich nach schwefliger Säure riecht) in eine mit der nötigen Menge Kaliumsulfat versetzte grüne Chromsulfatlauge von 28—33° Bé. ein und läßt die Lauge einige Zeit bedeckt stehen. Nach einigen Tagen ist der größte Teil des Chromalauns in faust- bis kopfgroßen Krystallen ausgeschieden, während man aus der Mutterlauge durch weitere Sättigung mit Schwefeldioxyd ein amethystrotes grobes Krystallpulver erhält, das zentrifugiert direkt handelsfähig ist. **(D. R. P. 265 170.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von violettem, krystallisierbarem Chromalaun arbeitet elektrolytisch mit einer schwefelsauren, im Kathodenraum zirkulierenden Kaliumbichromatlösung und einer aus graphitierter Kohle bestehenden Kathode. Im Anodenraum bildet sich verdünnte Schwefelsäure, deren daselbst freiwerdendes Ion SO_4 man zur gleichzeitigen Bildung von Kupfersulfat auf Kupferspäne einwirken läßt. **(D. R. P. 265 170.)**

Nach **A. P. 1 403 960** löst man zur Herstellung von Chromalaun Ferrochrom in Schwefelsäure und setzt Salmiak oder ein anderes lösliches Ammoniumsalz zu.

Über das Verhalten der Chromoxydsalze als Beizmittel siehe die Abhandlung von **L. Liechte** und **H. Schwitzer** in **Mitt. d. Technolog. Gewerbemus. Wien 1885, 27.**

Das direkt als Gerbmittel verwendbare basische Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_2(OH)_2$ erhält man durch Behandlung von normalen oder Bichromatlösungen mit gasförmigem Schwefeldioxyd. **(E. P. 148 615/1919.)**

Die Anwendung des Chromfluorids als Färbereibeizmittel an Stelle der bis dahin benützten anderen Chromsalze wurde erstmalig in **D. R. P. 44 493** beschrieben. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $Cr_2F_6 \cdot 8\,H_2O$ mit einem Gehalt von 29% Chrom, wird durch Auflösen von Chromoxydhydrat in weniger als der äquivalenten Menge Flußsäure dargestellt und zerfällt, worauf seine Verwendbarkeit beruht, beim Erwärmen seiner Lösung, ähnlich wie das Chromacetat, unter Abscheidung von Chromoxydhydrat.

Als Ersatz des Chromfluorids in der Färberei und in der Zeugdruckerei eignet sich seine Doppelverbindung mit Siliciumfluorid, die man entsprechend ihrer Zusammensetzung $CrF_3 \cdot 3\,SiF_4$ durch Mischen von Chromfluorid, Flußsäure und Kieselsäure oder von Chromhydroxyd und Kieselflußsäure erhält. **(D. R. P. 74 529.)**

Als Beize für textilchemische Zwecke wurde auch die Anwendung einer Lösung von reinem, krystallisiertem Chromchromat oder einer Lösung empfohlen, die durch doppelte Umsetzung von Chromoxydsalzen mit äquivalenten Mengen chromsaurer Alkalien bereitet wird. **(D. R. P. 45 998.)**

Zur Aufarbeitung von Chromabfällen, die bei der Herstellung von Chromaten aus Chromsalz zurückbleiben, setzt man sie in geröstetem Zustande an Stelle von frischem Kalk, der nächsten Chromerzmischung zu und gewinnt so das in den Abfällen noch erhaltene Chrom. **(D. R. P. 49 574.)**

Nach einem anderen Verfahren behandelt man die chromhaltigen Rückstände der Farbenindustrie entweder mit Schwefelsäure und setzt den so freiwerdenden Farbstoff mit einem Metall-

salz um, das gleichzeitig mit den gelösten Chromverbindungen unter Bildung von Chromalaun oder Chrombeizen reagiert, oder man löst die Teerfarbstoffe aus den Rückständen mit saurem oder angesäuerten Lösungsmitteln wie Alkoholen, Äther, Aceton, Ölen oder Lack heraus und verwendet die Farblösung für sich oder scheidet den Farbstoff ab und gewinnt auch hier die Chromverbindungen als Chromsalze wieder. **(D. R. P. 222 639.)**

Zur Verarbeitung und Verwertung farbstoffhaltiger Chromrückstände aus der Farbenindustrie behandelt man sie mit konzentrierten Säuren, wodurch sie wasserlöslich werden, und färbt die Farbstoffe unter Zusatz von Kohlenhydraten oder mehrwertigen Alkoholen aus saurem, neutralem oder alkalischem Bade aus. **(D. R. P. 228 294.)**

Zur Aufarbeitung gebrauchter Färberei-Beizflüssigkeiten bläst man diese zwecks Gewinnung der in ihnen enthaltenen Sulfate in einen Ofen ein, so daß schweflige Säure und Schwefelsäuregas in Gegenwart von Dampf kondensiert werden, während sich die Metalloxyde auf der Sohle des Ofens niederschlagen. **(A. P. 1 348 462.)**

Zur Nutzbarmachung der bei der Chromgerbung nach dem Zweibadverfahren verbleibenden Chromrückstände wandelt man diese mit schwefliger Säure in Chromsulfat-Kaliumsulfat um, vertreibt den Schwefeldioxydüberschuß und fällt mit Soda. Die Einbadbrühen werden sofort mit Soda gefällt. In beiden Fällen führt man die Niederschläge durch Oxydationsschmelze in Alkalichromat über. Chromlederabfälle werden verbrannt, worauf man die Asche mit jenen Niederschlägen gemischt weiter verarbeitet. **(E. Giusiana, Ledertechn. Rundsch. 7, 140.)**

Nickel und Kobalt.

179. Nickel, Geschichte, Vorkommen, Eigenschaften, Verwendung, Statistik.

Deutschl. Nickelerz $^1/_2$ 1914 E.: 130 421; A. (zus. mit Chromerzen): 12 923 dz.
Deutschl. Nickel und -legierungen $^1/_2$ 1914 E.: 10 664; A.: 14 445 dz.

Über Nickelvorkommen, -bergbau und -produktion finden sich folgende Angaben in **Chem.-Ztg. 1921**: Weltproduktion 1918—1919, **S. 1110**; Nickel- und Kobalterzbergbau in Salzburg, **S. 1259.** In **Chem.-Ztg. 1922**: Weltproduktion 1919—1920, **S. 500**; Nickelwerke, Nickelerzausfuhr in Neukaledonien 1913—1920, **S. 61**; Nickelerzeugung in Kanada 1913—1921, **S. 204**; in China 1921, **S. 286**$_2$ Nickel- und Kobalterze in Schweden, **S. 225.**

In den sächsischen Erzgruben hatte man schon im Mittelalter Rotnickelkies (NiAs) gefunden und für ein Kupfererz gehalten. Es gelang jedoch nicht, Kupfer daraus abzuscheiden; man nannte das Erz deshalb spöttisch Kupfernickel (Nickel vom niederdeutschen: nikka = Teufel), zuerst 1694 erwähnt. 1754 entdeckte **Cronstedt** dann das Metall im Kupfernickel und nannte es Nickel. **J. B. Richter** stellte es 1804 ganz rein her. In Legierungen meist dem Neusilber ähnlich, hatte man schon im Altertum, in China und im 18. Jahrhundert in Thüringen Nickel verwendet, ohne es zu kennen. Um 1825 begann in Deutschland die Neusilberindustrie, 1857 fing man in Nordamerika, 1873 in Deutschland an Nickelmünzen aus 75% Kupfer und 25% Nickel zu prägen. Seit etwa 1890 stellt man Nickelstahl vor allem zu Panzerplatten her. Durch die vielfach verwendete Vernicklung von Eisen und durch die Benutzung von Gebrauchsgegenständen nahm die Nickelindustrie einen bedeutenden Aufschwung.

Vorkommen. Nickel findet sich gediegen in Meteorsteinen. In Erzen ist es stets vermischt mit anderen Metallen. Die Haupterzlager finden sich in Kanada, Neu-Kaledonien, in den Vereinigten Staaten und in Deutschland. Nickel kommt vor als Kupfernickel oder Rotnickelkies, Nickelin, NiAs mit 43,5% Ni, meist in Begleitung von Weißnickelkies $NiAs_2$ mit 28,2% Ni in Deutschland (Harz und Erzgebirge früher sehr reich an Kupfernickel), Österreich, England, Frankreich. Das Hauptmaterial für die Nickelgewinnung ist jetzt der Garnierit (von **Garnier** entdeckt) ein Gemenge von Magnesium- und Nickelsilicat mit 8—40% Ni, das sich hauptsächlich in Neu-Kaledonien, Kanada, Norwegen und Rußland findet.

Von Bedeutung zur Verarbeitung sind ferner nickelhaltige Magnet- und Kupferkiese und Pyrite mit 0,5—5% Ni. Weniger wichtig sind allerlei Erze, die Ni neben Antimon, Arsen, Schwefel usw. enthalten, wie Antimonnickel NiSb, Nickelglanz $NiS_2 \cdot NiAs_2$, Haarkies NiS usw.

Nickel (Niccolum = Ni), mit dem Antomgewicht 58,68 und dem spez. Gewicht 8,8—9,1 vom Schmelzpunkt 1450°, ist silberweiß und glänzend, sehr zäh und magnetisch. Es läßt sich zu Draht und Blech ausdehnen. Nickel ist an der Luft beständig, in Salz- und Schwefelsäure ist es schwer, in Salpetersäure leicht löslich.

Nickel tritt zweiwertig im Nickeloxydul und in den davon abgeleiteten Salzen, dreiwertig im Nickeloxyd auf, das sich wie ein Superoxyd verhält und keine Salze bildet. Die meisten Nickelverbindungen sind kräftig grün gefärbt.

Verwendung. Reines Nickel wird zu Kochgeschirren, Apparaten usw. und vor allem zum Vernickeln von Gegenständen aus anderen Metallen, vorwiegend Eisen, verwendet. Feinverteiltes Nickel, gewonnen durch Reduktion von Nickeloxydul im Wasserstoffstrom, wird als Katalysator zur Anlagerung von Wasserstoff an organische Verbindungen (Fetthärtung, **Bd. III [374 ff.]** benutzt.

Rohnickel - Weltproduktion 1910—1920 (in 1000 t).

	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
Vereinigte Staaten von Amerika u. Kanada	10,0	18,2	16,7	25,0	30,4	30,8	33,7	13,8	19,2
England	3,5	5,0	5,0	5,6	5,4	5,0	5,0	2,2	3,2
Deutschland	4,2	5,2	4,2	0,9	0,4	1,3	1,2	1,0	1,0
Frankreich	1,5	1,5	3,4	2,2	2,4	1,9	0,7	0,5	0,6
Norwegen	0,2	0,7	0,8	0,9	0,8	0,4	0,1	—	0,1
Weltproduktion . . .	19,4	30,6	30,1	34,6	38,5	39,4	40,7	17,5	24,1
Nickelerzausfuhr aus Neukaledonien.	114,6	93,2	94,2	48,5	30,7	32,0	15,6	1,6	3,3

Zahlen über Nickelbergwerke und Ausfuhr an Nickelerz und Nickelstein aus Neukaledonien nach einzelnen Ländern finden sich in **Chem.-Ztg. 1922, 60.**

180. Allgemeines über Nickelgewinnung.

Das Prinzip der Nickelgewinnung beruht auf der Anreicherung des Metalles in einem „Stein“ (Speise), Auslaugung des Steines oder Raffination auf trockenem Wege. Man konzentrierte die Arsen, Antimon, Kupfer, Schwefel und Eisen enthaltenden Erze früher nach teilweiser Entfernung des Schwefels und Arsens in einer Art Hochofenprozeß, ähnlich wie bei der Herstellung des Kupfersteines, durch wiederholtes Schmelzen mit Quarz und Kohle. Man verbläst dann z. B. den Stein zur Vorbereitung für die nachfolgende Schmelzung mit unveränderter Erhaltung des Schwefelgehaltes ohne äußere Wärmezufuhr und oxydiert so nur das Eisen, während der Schwefel erhalten bleibt. Die Masse sintert dann bloß und schmilzt nicht. **(D. R. P. 222 231.)**

In neuerer Zeit gewinnt man den Konzentrationstein auch durch elektrische Schmelzverfahren oder durch Verblasen in der Bessemerbirne.

Bei den heutigen Verfahren der Nickelgewinnung legt man vor allem Wert auf die Trennung des Nickels vom Kupfer, da die jetzt verwandten Nickelerze (Garnierit) meist sehr kupferhaltig sind. Beim Oxfordprozeß geschieht die Trennung durch ein Schmelzverfahren des Nickelkupfersteins mit Kohle und Natriumsulfat (Glaubersalz oder Sodarückstände). Das entstehende Natriumsulfid oder -polysulfid bildet höhere Kupfer- und Eisensulfide, die als Deckschicht auftreten, und niederes Nickelsulfid: NiS, das sich am Boden sammelt. Nachdem der Vorgang mehrmals wiederholt wurde, wird das Nickelsulfid durch Oxydation mit Salpeter zum 99—99,3 proz. Feinmetall umgeschmolzen. Beim Auslaugeprozeß wird der gepulverte Konzentrationstein geröstet, um Oxyde zu erhalten, mit H_2SO_4 behandelt, getrocknet und mit Wasser ausgelaugt. Aus der Lauge wird Eisen mit Kalk gefällt, Kupfer ausgeschieden, Nickel mit Kalkmilch niedergeschlagen und schließlich im Flammofen reduziert. Man erhält nach langwierigem Prozeß ein Metall mit 98,29% Ni, 0,24% Cu und 0,81% Fe. Etwas einfacher ist das Verfahren, wenn die Oxyde mit Salzsäure behandelt und mit Kalkmilch ausgefällt werden. In neuerer Zeit trennt man die Begleitmetalle elektrolytisch ab und arbeitet dabei meist mit Anoden aus Kupfer- und Nickelkonzentrationsstein und den betreffenden Metallchloriden als Elektrolyten. Das Nickel wird am Schluß meist aus ammoniakalischer Lösung gefällt. Beim Mondprozeß verwendet man die Eigenschaft des Nickels mit Kohlenoxyd ein flüchtiges Nickelkohlenoxyd, wahrscheinlich Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$ zu bilden. Das Verfahren wurde 1889 von **L. Mond** und **K. Langer** erfunden und liefert ein vollkommen kupferfreies 99,3—99,8 proz. Nickel: Der Nickelstein wird zu 35% Ni, 42% Cu und 2% Fe angereichert, totgeröstet und mit H_2SO_4 behandelt, um ihm zwei Fünftel des Kupfers zu entziehen. Der Stein enthält nun 51% Ni und wird mit Wasserstoff, Generator- oder Wassergas in einem Turm bei 250—300° reduziert. Im Verflüchtigungsturm wird nun der Masse bei ca. 50° Kohlenoxyd entgegengeführt. Das gebildete Nickeltetracarbonyl zersetzt sich in einem dritten Turm bei 180°, das Nickel scheidet sich in Form von Granalien ab. Das Kohlenoxyd wird von neuem benutzt. Der Prozeß ist langwierig, aber ertragsfähig. Während früher das Nickel des Handels etwa 75—86% Metall enthielt, liefert man es jetzt mit bis zu 99,9% Reingehalt.

181. Kobalt, Allgemeines, Eigenschaften, Verwendung.

Der Name Kobalt, von Kobold, wurde wie Nickel im Mittelalter von den Bergleuten als Schmähwort benutzt, da sie mit den Erzen nichts anzufangen wußten. Zu Beginn des 16. Jahrhunderts begann man Kobalterze zum Blaufärben der Gläser zu benutzen, was die Ägypter und Römer schon getan hatten. 1735 stellte **Brand** in Upsala die Behauptung auf, daß die blaufärbende Wirkung der Smalte vom Metall Kobalt herrührt, 1780 wurden die Eigenschaften des Kobalts von **Bergmann** beschrieben.

Vorkommen. Kobalt kommt in Verbindung mit Arsen, Schwefel und Mangan, vor allem in Amerika, Neu-Kaledonien, Deutschland usw. vor, meist mit dem Nickel zusammen. Speiskobalt oder Smaltin $CoAs_2$ enthält ca. 28% Co und findet sich in Sachsen, Böhmen, Ungarn, Schweden, England, Vereinigte Staaten usw. Glanzkobalt CoAsS mit 35% Co: in Schweden,

Norwegen, England, Rußland, Schlesien, Westfalen. Erdkobalt ist ein Kobaltmanganerz mit 2—20% Co, das hauptsächlich aus Neu-Kaledonien ausgeführt wird.

Kobalt (Cobaltum = Co) mit dem Atomgewicht 58,97, dem spez. Gewicht 8,8 und vom Schmelzpunkt 1490° ist dem Nickel sehr ähnlich. Es ist silberweiß, mit einem Stich ins Rötliche, glänzend, magnetisch, zähe, und läßt sich zu Draht und Blech auswalzen. An der Luft ist es beständig, in Salz- und Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure leicht löslich.

Kobalt tritt zweiwertig im Kobaltoxydul und den davon abgeleiteten Salzen auf, die wasserhaltig rot, wasserfrei blau aussehen. Dreiwertig ist es im Kobaltoxyd, von dem nur komplexe Verbindungen bekannt sind, z. B. Cyanide und Ammoniumderivate.

Gewinnung. Kobaltmetall wird nur in geringen Mengen hergestellt **[185]**, meist geht man nur bis zur Gewinnung des Oxyds. Da Kobalt mit dem Nickel zusammen vorkommt, so ist der Darstellungsprozeß bis zur Erzeugung der Oxyde, des Steines, derselbe wie beim Nickel. Dann wird meist durch Laugerei getrennt. Man löst die Oxyde in HCl oder H_2SO_4, fällt mit Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid das Blei, Wismut und Kupfer aus, oxydiert im Filtrat das Eisen und fällt es mit Calciumcarbonat, während Kobalt mit Chlorkalk und dann Nickel mit Kalkmilch niedergeschlagen werden. Ähnlich werden auch die manganhaltigen Kobaltoxyde aufgearbeitet. Das Metall kann dann aus dem Oxyd durch Reduktion mit Kohle oder Wasserstoff gewonnen werden.

Anwendung. Hauptsächlich wird das Kobalt als Smalte: Kobalt-Alkalisilicat, als Malerfarbe und zum Färben des Glases verwendet. Das Metall dient manchmal als galvanischer Überzug, und besonders als Legierungsmetall selbständig oder an Stelle des Nickels.

182. Verhüttung kupferhaltiger Nickel- und Kobalterze.

Die Beschreibung früher angewendeter Methoden zur Nickel- und Kobaltgewinnung findet sich in **Polyt. Zentr.-Bl. 1849, 683.**

Weitere ältere, zum Teil allein wegen ihrer Umständlichkeit nicht ausführbare Nickel- und Kobaltgewinnungsverfahren, z. B. nach **Gautier** oder **Herrenschmidt,** sind in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 158** beschrieben.

Nach **D. R. P. 29 006** befreit man z. B. die Schwefel und Arsen enthaltenden Nickel-, Kobalt- und Kupfererze durch Schmelzen von der Gangart, worauf man den Rohstein bis zum nahezu völligen Verschwinden des Eisens in der Birne verbläst. Die so erhaltene, noch 1—2% Eisen und 15—20% Metalloide enthaltende Masse wird dann mit Salzsäure gelaugt, worauf die Lauge elektrolytisch zerlegt wird.

Zur Verhüttung kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze mit 1,3% Nickel und 0,44% Kupfer bringt **A. v. Zeerleder** Beiträge in **Metall u. Erz 13, 453, 473** u. **494.**

Zur Verarbeitung eisen- und kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze röstet man sie in rohzerkleinertem Zustande sulfatisierend bei niedriger Temperatur, laugt das Kupfer mit angesäuertem Wasser als Sulfat vor dem Nickel aus und erhält es durch Fällung und raffinierendes Verschmelzen rein, während der Röstlaugereirückstand wie ein kupferfreies Nickelerz weiterverarbeitet wird. **(D. R. P. 200 467.)**

Das Verfahren der Aufarbeitung von nickel-kupferhaltigem Pyrrhotit beruht auf der Tatsache, daß, wenn die drei Metalle, Kupfer als Sulfid und Nickel und Eisen als Oxyde chloridisch geröstet werden, Kupfer allein chloriert und in Wasser löslich wird, Nickel und Eisen aber unverändert bleiben. Man laugt nun das Kupferchlorid mit heißem Wasser aus und erhält als Rückstand sog. Purpur-Eisenerz, das sämtliches Nickel enthält und mit schwacher Salzsäurelösung von evtl. vorhandenen Kupferresten befreit werden kann. Etwa mitgelöstes Nickel wird zusammen mit dem gelösten Kupfer gewonnen. Den Nickeleisenrückstand verschmilzt man dann auf Ferronickel oder verarbeitet ihn zu Nickelstahl. **(A. P. 922 388.)**

Zur Behandlung von Nickelkupfererzen röstet man sie zwecks Überführung des Eisens, Kupfers und Nickels in die Oxyde tot, röstet das Material sodann nach Zusatz von Pyrit und Kochsalz soweit chlorierend, daß aus dem Röstgut folgend nur das Kupfer ausgelaugt wird, und verschmilzt den eisen- und nickelhaltigen Rückstand direkt oder mit anderen Eisenerzen zu Eisen-Nickellegierungen, wobei man die Abscheidung des Nickels spart und alles Eisen ausnützt. **(A. P. 1 006 355.)**

Über die Aufarbeitung eines 4—5% Nickel und $1^1/_2$—2% Kupfer enthaltenden Erzes durch Röstung des zerkleinerten Materiales und Weiterbehandlung mit Kalkstein und Koks im Bessemer-Konverter zur Gewinnung eines Nickelsteines, der 80% Nickel und 20% Kupfer enthält, siehe **G. L. Wallace,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1216.**

Nach **H. Pekdersen** kann man aus sonst nicht verarbeitungswürdigen kupferhaltigen Nickelerzen durch Vereinigung eines einmaligen Rohsteinschmelzens mit sulfatisierender Röstung, Laugung des Steines und Verwendung des Laugereirückstandes als Zuschlag bei dem Rohsteinschmelzen Nickel und Kupfer von großen Eisenmengen völlig scheiden und ohne Verlust ausbringen. **(Metall u. Erz 10, 384.)**

Zur versuchsweisen Aufarbeitung eines arsenfreien Kupfernickelerzes mit 11,1% Nickel, 6,6% Kupfer, 32,4% Eisen und 1,05% Gangart röstete **H. Manz** das Material bei einer Temperatur von über 600° und erhielt so nicht in Wasser oder Säure lösliche Sulfate, sondern schwerangreifbare Oxyde. Da auch der Zusatz des die Sulfatbildung stark begünstigenden Eisenoxydes untun-

Norwegen, England, Rußland, Schlesien, Westfalen. Erdkobalt ist ein Kobaltmanganerz mit 2—20% Co, das hauptsächlich aus Neu-Kaledonien ausgeführt wird.

Kobalt (Cobaltum = Co) mit dem Atomgewicht 58,97, dem spez. Gewicht 8,8 und vom Schmelzpunkt 1490° ist dem Nickel sehr ähnlich. Es ist silberweiß, mit einem Stich ins Rötliche, glänzend, magnetisch, zähe, und läßt sich zu Draht und Blech auswalzen. An der Luft ist es beständig, in Salz- und Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure leicht löslich.

Kobalt tritt zweiwertig im Kobaltoxydul und den davon abgeleiteten Salzen auf, die wasserhaltig rot, wasserfrei blau aussehen. Dreiwertig ist es im Kobaltoxyd, von dem nur komplexe Verbindungen bekannt sind, z. B. Cyanide und Ammoniumderivate.

Gewinnung. Kobaltmetall wird nur in geringen Mengen hergestellt **[185]**, meist geht man nur bis zur Gewinnung des Oxyds. Da Kobalt mit dem Nickel zusammen vorkommt, so ist der Darstellungsprozeß bis zur Erzeugung der Oxyde, des Steines, derselbe wie beim Nickel. Dann wird meist durch Laugerei getrennt. Man löst die Oxyde in HCl oder H_2SO_4, fällt mit Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid das Blei, Wismut und Kupfer aus, oxydiert im Filtrat das Eisen und fällt es mit Calciumcarbonat, während Kobalt mit Chlorkalk und dann Nickel mit Kalkmilch niedergeschlagen werden. Ähnlich werden auch die manganhaltigen Kobaltoxyde aufgearbeitet. Das Metall kann dann aus dem Oxyd durch Reduktion mit Kohle oder Wasserstoff gewonnen werden.

Anwendung. Hauptsächlich wird das Kobalt als Smalte: Kobalt-Alkalisilicat, als Malerfarbe und zum Färben des Glases verwendet. Das Metall dient manchmal als galvanischer Überzug, und besonders als Legierungsmetall selbständig oder an Stelle des Nickels.

182. Verhüttung kupferhaltiger Nickel- und Kobalterze.

Die Beschreibung früher angewendeter Methoden zur Nickel- und Kobaltgewinnung findet sich in **Polyt. Zentr.-Bl. 1849, 683.**

Weitere ältere, zum Teil allein wegen ihrer Umständlichkeit nicht ausführbare Nickel- und Kobaltgewinnungsverfahren, z. B. nach **Gautier** oder **Herrenschmidt,** sind in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 158** beschrieben.

Nach **D. R. P. 29 006** befreit man z. B. die Schwefel und Arsen enthaltenden Nickel-, Kobalt- und Kupfererze durch Schmelzen von der Gangart, worauf man den Rohstein bis zum nahezu völligen Verschwinden des Eisens in der Birne verbläst. Die so erhaltene, noch 1—2% Eisen und 15—20% Metalloide enthaltende Masse wird dann mit Salzsäure gelaugt, worauf die Lauge elektrolytisch zerlegt wird.

Zur Verhüttung kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze mit 1,3% Nickel und 0,44% Kupfer bringt **A. v. Zeerleder** Beiträge in **Metall u. Erz 13, 453, 473** u. **494.**

Zur Verarbeitung eisen- und kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze röstet man sie in rohzerkleinertem Zustande sulfatisierend bei niedriger Temperatur, laugt das Kupfer mit angesäuertem Wasser als Sulfat vor dem Nickel aus und erhält es durch Fällung und raffinierendes Verschmelzen rein, während der Röstlaugereirückstand wie ein kupferfreies Nickelerz weiterverarbeitet wird. **(D. R. P. 200 467.)**

Das Verfahren der Aufarbeitung von nickel-kupferhaltigem Pyrrhotit beruht auf der Tatsache, daß, wenn die drei Metalle, Kupfer als Sulfid und Nickel und Eisen als Oxyde chloridisch geröstet werden, Kupfer allein chloriert und in Wasser löslich wird, Nickel und Eisen aber unverändert bleiben. Man laugt nun das Kupferchlorid mit heißem Wasser aus und erhält als Rückstand sog. Purpur-Eisenerz, das sämtliches Nickel enthält und mit schwacher Salzsäurelösung von evtl. vorhandenen Kupferresten befreit werden kann. Etwa mitgelöstes Nickel wird zusammen mit dem gelösten Kupfer gewonnen. Den Nickeleisenrückstand verschmilzt man dann auf Ferronickel oder verarbeitet ihn zu Nickelstahl. **(A. P. 922 388.)**

Zur Behandlung von Nickelkupfererzen röstet man sie zwecks Überführung des Eisens, Kupfers und Nickels in die Oxyde tot, röstet das Material sodann nach Zusatz von Pyrit und Kochsalz soweit chlorierend, daß aus dem Röstgut folgend nur das Kupfer ausgelaugt wird, und verschmilzt den eisen- und nickelhaltigen Rückstand direkt oder mit anderen Eisenerzen zu Eisen-Nickellegierungen, wobei man die Abscheidung des Nickels spart und alles Eisen ausnützt. **(A. P. 1 006 355.)**

Über die Aufarbeitung eines 4—5% Nickel und $1^1/_2$—2% Kupfer enthaltenden Erzes durch Röstung des zerkleinerten Materiales und Weiterbehandlung mit Kalkstein und Koks im Bessemer-Konverter zur Gewinnung eines Nickelsteines, der 80% Nickel und 20% Kupfer enthält, siehe **G. L. Wallace,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1216.**

Nach **H. Pekdersen** kann man aus sonst nicht verarbeitungswürdigen kupferhaltigen Nickelerzen durch Vereinigung eines einmaligen Rohsteinschmelzens mit sulfatisierender Röstung, Laugung des Steines und Verwendung des Laugereirückstandes als Zuschlag bei dem Rohsteinschmelzen Nickel und Kupfer von großen Eisenmengen völlig scheiden und ohne Verlust ausbringen. **(Metall u. Erz 10, 384.)**

Zur versuchsweisen Aufarbeitung eines arsenfreien Kupfernickelerzes mit 11,1% Nickel, 6,6% Kupfer, 32,4% Eisen und 1,05% Gangart röstete **H. Manz** das Material bei einer Temperatur von über 600° und erhielt so nicht in Wasser oder Säure lösliche Sulfate, sondern schwerangreifbare Oxyde. Da auch der Zusatz des die Sulfatbildung stark begünstigenden Eisenoxydes untun-

Bei einem Verfahren zur Verarbeitung von Erzen in einem zweiteiligen Vorgang erschmilzt man das Nickel zur Entfernung der Gangart im ersten Teil des Prozesses in einem elektrischen Ofen unter Luftabschluß oder in reduzierender Atmosphäre, wobei der Schwefel zum größten Teil entweicht. Die Weiterverarbeitung des Materials erfolgt unter Zurückhaltung der Schlacke in einem gewöhnlichen metallurgischen Ofen, in dem ein Teil des Eisens verschlackt und ein anderer Teil verbrannt wird, so daß man bei Unterbrechung des Vorganges in dem Momente, wo das Nickel anfängt zu Nickeloxyd zu verbrennen, einen Nickelstein erhält, der nur einen geringen Gehalt von nicht verbranntem Eisen und gelöstem Nickeloxydul zeigt und wie üblich auf trockenem, nassem oder elektrolytischem Wege aufgearbeitet wird. **(D. R. P. 294 119.)**

Statt pulverige oxydische Erze, insbesondere Nickel- und Kobalterze, zur Schwefelung mit Schwefel- und Flußmitteln zu brikettieren, verbläst man das Gemisch von Erz, Zuschlägen Kohle und Schwefel in einer Birne bis zur Sinterung, das heißt bis zur Bildung der Schwefelmetalle, die unter so hoher Reaktionswärme erfolgt, daß weitere Wärmezufuhr nicht nötig ist. **(D. R. P. 172 128.)**

Zur Herstellung einer unmittelbar weiter verarbeitbaren schwefelfreien silicium- und kohlenstoffarmen Nickelschmelze erhitzt man ein Gemisch von Nickelerz evtl. mit Zuschlägen oder Flußmitteln, wie Kalk, Tonerde oder Flußspat, mit soviel schwefelfreier Kohle, daß das gesamte Nickeloxyd, jedoch nur ein Teil des Eisenoxydes reduziert wird, die Nickelschmelze sich jedoch nicht mit Kohle sättigen kann. **(D. R. P. 182 735.)**

Nach dem Verfahren des reinen Pyritschmelzens [12] verarbeitet man 75—80 Tl. Nickelerz mit 20—25 Tl. Zuschlag, der aus Flußschlacke besteht, die Silicate, Quarz und Kalk auflöst und so die Schlackenbildung vermittelt, ferner aus Quarz, der für die vorhandenen Basen, Eisenoxyd und Calciumoxyd als Verschlackungsmaterial hinzugesetzt wird, und schließlich aus Kalkstein, der der Totalschlacke die Konsistenz verleiht. In **Metall u. Erz 12, 200, 220** u. **241** erörtert **R. Stören** ausführlich diese und die anderen Arten des Pyritschmelzens und macht Angaben über die Vorgänge im Ofen, die Art seiner Beschickung, die Zusammensetzung der Erze, Ansatzbildung, Gebläsedruck, Gebläsetemperatur und bringt schließlich die kurze Beschreibung der Pyritschmelzung des Nickelerzes.

Zur Gewinnung von Nickel oxydiert man die Nickelerze und reduziert die Nickeloxydverbindungen durch Verschmelzen mit Phosphoreisen, wobei das Eisen in die Schlacke geht. **(D. R. P. 140 232.)**

Zur Aufarbeitung silicatischer oder oxydischer Nickelerze behandelt man sie in feingemahlener Form mit Eisenchloridlösung unter Druck bei etwa 187° während 5—6 Stunden und erhält so Nickelchlorid und Eisenoxyd, letzteres als schönen roten Farbstoff. Man filtriert von diesem und schlägt aus der Lösung das Nickel elektrolytisch oder als Oxyd oder Hydroxyd nieder, worauf man in letzterem Falle in üblicher Weise zu Metall reduziert oder auf Salze weiterverarbeitet. **(D. R. P. 100 142.)**

Zur Verhüttung kieseliger Nickelerze, die erhebliche Mengen Magnesia, ferner Eisen, sehr wenig Kobalt, Mangan und Chrom enthalten (Garnierit), brikettiert man das stark (10%) wasserhaltige und weiter viel Wasser aufnehmende Erz mit eisenreichem Feinerz oder Gichtstaub oder mit den ausgelaugten Rückständen von gerösteten Nickelkupferkiesen, reduziert die Briketts mit Kalk zur Bildung einer basischen Schlacke im gewöhnlichen Gebläseofen und erhält ein nickelhaltiges Roheisen, das unter die Schlacke sinkt. Die geschmolzene Schlacke wird unter Wasser vermahlen und magnetisch geschieden, so daß man die gesamte Nickeleisenlegierung auszuscheiden vermag. **(A. P. 959 460.)**

Zur Silicataufschließung mittels Wasserdampfes behandelt man 500 Tl. eines Metallsilicates, z. B. Garnierit, während 4 Stunden ohne Druck mit 600° heißem Wasserdampf und kann das mit verdünntem Ammoniak extrahierte und abgeschiedene von der Kieselsäure getrennte Nickeloxyd dann leicht durch ein Gemenge von Wasserdampf und einem reduzierenden Gase zum Metall reduzieren, wodurch es von dem vorhandenen Eisen getrennt wird. Das metallische Nickel wird von der Gangart auf mechanischem Wege abgetrennt. **(D. R. P. 261 523.)**

Zur Aufarbeitung silicatischer Kobalt- oder Nickelerze verschmilzt man sie zuerst zur Ausscheidung der Hauptmenge des vorhandenen Kupfers mit einem Flußmittel, mahlt die Schmelze dann und löst die zerkleinerte Masse in Schwefelsäure, oxydiert in der gallertartigen Masse die Eisenverbindungen durch Oxydation mittels erhitzter Luft, filtriert, neutralisiert das Filtrat, fällt in ihm das noch vorhandene Kupfer mit Calcium-, Barium- oder Magnesiumcarbonat und scheidet aus dem Filtrate nach Zusatz von Ammoniak, Kobalt bzw. Nickel elektrolytisch ab. **(D. R. P. 291 505.)**

Zur Aufarbeitung nicht verwitterter, frisch zerkleinerter Garnieriterze behandelt man das Material mit zur völligen Lösung des Nickels unzureichenden Schwefelsäuremengen. Der zuerst gebildete steife Brei wird unter dem Einfluß der bis etwa 170° steigenden Selbsterhitzung allmählich fest, worauf man den porösen Kuchen mit säurehaltigem Wasser zerkleinert, den Brei filtriert, im Filtrat das Ferrosulfat oxydiert, Kalksteinpulver hinzusetzt, um noch vorhandene freie Schwefelsäure zu neutralisieren und die Eisen-, Aluminium- und Chromsalze auszufällen und aus der abfiltrierten Nickel- und Magnesialösung das Nickel nach der Gleichung



$$NiSO_4 + H_2O + MgO = MgSO_4 + Ni(OH)_2$$

mit Magnesiumoxyd zu fällen. Das gewaschene, auf dunkle Rotglut erhitzte Material ist Nickeloxyd mit 70—74% Nickel. Man kann nach einem dieser Methode angepaßten Verfahren aus der Sulfatlösung auch mit Schwefelnatrium das Nickel ausfällen und den Niederschlag zu Nickeloxyd calcinieren. **(D. R. P. 326 595** und **326 663.)**

184. Mond-Nickelcarbonylverfahren.

Die Beschreibung des Mondschen Nickelgewinnungsverfahrens mittels Kohlenoxydes findet sich erstmalig in **Journ. Chem. Ind. 1891, 836.**

Zur Ausführung des Mondschen Nickelgewinnungsverfahrens reduziert man zunächst das in die Oxydulform übergeführte Nickel der Erze im Wassergasstrom bei 350—400° und leitet über das feinverteilte Nickel unterhalb 150° Kohlenoxyd, so daß einzig und allein das Nickel in seiner Verbindung mit dem Kohlenoxyd abdestilliert. Der Dampf wird dann in 180° heißen Röhren in seine Bestandteile zerlegt, wobei man, wenn die Zerlegungsreaktion sich zu verlangsamen beginnt, zeitweise im Kohlenoxyd- oder Wasserstoffstrom auf 350—400° erhitzt und erkalten läßt. Das erhaltene Nickel ist 99,8proz.; das Kohlenoxyd geht in den Kreislauf zurück. **(D. R. P. 57 320.)**

Bei der Nickelgewinnung aus Nickelcarbonyl nach **D. R. P. 57 320** macht sich der Übelstand geltend, daß die Abscheidung des Metalles in lockerer, schwammiger Form erfolgt, wodurch die weitere Verarbeitung des Nickels erschwert wird. Man leitet die Gase daher nicht in leere Kammern, sondern über schrotförmig granuliertes, etwa 200° heißes Nickelmetall, das sich zur Verhinderung des Aneinanderwachsens der Körner in steter langsamer Bewegung befindet, und erzielt so in besonderer, in der Schrift beschriebener Apparatur die Zersetzung des Nickelcarbonyls auf den Metallkörpern in kompakter metallischer Form. **(D. R. P. 98 643.)**

Eine Vorrichtung zur Abscheidung von Nickel aus Nickelcarbonyl nach diesem Verfahren, bei dem die Nickelcarbonyldämpfe über 200° heißen Nickelschrot geleitet werden, ist in **D. R. P. 177 965** beschrieben. Vgl. **D. R. P. 95 417.**

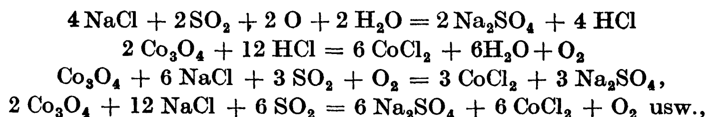
Bei Erzen, die neben 35% Nickel noch 42% Kupfer und etwa 2% Eisen enthalten, das sich dem übergeleiteten Kohlenoxyd gegenüber ähnlich verhält wie Nickel, verfährt man in der Weise, daß man das Erz durch Auslaugung eines Teiles des Cu mit Schwefelsäure auf 51% Nickel anreichert, dann Nickel und Kupfer durch Wasserstoff bei höchstens 300° reduziert, wobei die Reduktion des Eisenoxydes vermieden wird. Das Nickel wird durch übergeleitetes Kohlenoxyd unterhalb 100° verflüchtigt, das Erz abermals reduziert und so weiter verfahren, bis nach etwa 14tägiger Behandlung 60% des Nickels in Nickelkohlenoxyd übergeführt sind. Der Rückstand wird wieder angereichert, das Nickelkohlenoxyd bei 180° zerlegt und das Nickel auf gekörntem Handelsnickel niedergeschlagen. Kohlenoxyd ebenso wie das teilweise reduzierte Nickel- und Kupferoxyd vollführen in diesem Prozeß ständig zwei getrennte Kreisläufe, die sich im Verflüchtiger vereinigen und kreuzen. **(L. Mond, Chem. News 78, 260.)**

Zur Herstellung von Nickelcarbonyl leitet man Kohlenoxyd allein oder im Gemisch mit indifferenten Gasen unter Druck über heißes Nickel und hält diesen Druck auch aufrecht, wenn das Nickelcarbonyl kondensiert wird. Man kann so unter einem Druck von 15 Atm. in einfacherer Apparatur als jener, die in **D. R. P. 57 320** Verwendung findet, die Zersetzung des sonst sehr unbeständigen Carbonyls vermeiden. **(D. R. P. 149 559.)**

185. Kobalt-Spezialverhüttungsverfahren.

Zur Gewinnung von Mangan- und Kobaltoxyd setzt man die im Erz enthaltenen Metalloxyde durch nasse Vermahlung des Erzpulvers und folgende Verkochung mit Eisenvitriol in die Oxydulsulfate um, dekantiert deren Lösung von dem dicken Bodensatz und gewinnt aus ihr auf üblichem Wege die Oxyde. **(D. R. P. 27 168.)**

Zur Verarbeitung armer Kobalterze mit nur 0,8—1,2% Kobalt röstet man sie zuerst tot, dann nach Zusatz von Kochsalz und Eisenkies bei beginnender Rotglut chlorierend:



$$4\,NaCl + 2\,SO_2 + 2\,O + 2\,H_2O = 2\,Na_2SO_4 + 4\,HCl$$
$$2\,Co_3O_4 + 12\,HCl = 6\,CoCl_2 + 6H_2O + O_2$$
$$Co_3O_4 + 6\,NaCl + 3\,SO_2 + O_2 = 3\,CoCl_2 + 3\,Na_2SO_4,$$
$$2\,Co_3O_4 + 12\,NaCl + 6\,SO_2 = 6\,Na_2SO_4 + 6\,CoCl_2 + O_2 \text{ usw.},$$

laugt aus, entfernt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, schlägt das Kobalt mit Schwefelnatrium nieder, entfernt aus dem Niederschlag mit verdünnter Säure Mangan und Eisen und röstet das reine Produkt bei Hellrotglut. **(D. R. P. 58 417.)**

Zur Gewinnung von Kobalt aus Erzen, die neben 4—10% Eisen, etwas Mangan und Kupfer, 0,8—1,2% Kobalt enthalten, röstet man das Material chlorierend, laugt mit schwach salzsaurem Wasser, entfernt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und fällt mit Alkalisulfid Mangan, Eisen und Kobalt aus. Man trennt in diesem Niederschlag durch ein Gemisch von 2 Vol.-Tl. wässeriger Essigsäure und 1 Vol.-Tl. wässeriger schwefliger Säure das unlösliche Schwefelkobalt von den anderen Metallen ab und gewinnt aus dem freiwerdenden Schwefelwasserstoff den Schwefel mit schwefliger Säure. **(D. R. P. 66 265.)**

Zur Aufarbeitung von Kobalterzen scheidet man zunächst das metallische Silber mit dem Blei ab, röstet den staubfein gemahlenen Rückstand zur Abtreibung von Schwefel und Arsentrioxyd, die man auffängt, verschmilzt das mit rotem Ton und Kalkwasser brikettierte Röstgut mit dem gleichen Gewicht Bleiglanz von 50—60% Bleigehalt und den notwendigen Zuschlägen an Eisen und Kalk und erhält einen Stein und etwas Arsenoxydspeise, die das Nickel und das Kobalt neben etwas Blei und Silber enthalten. Stein und Speise werden geröstet, abermals unter Bleizusatz verschmolzen, um das Silber abzuscheiden, worauf man den zweiten Stein zur Entfernung des Eisens im Konverter erhitzt, so daß Blei und Arsenik verdampfen und eine Konverterschlacke entsteht, die zur Gewinnung des Kobalts mit einem Teil des brikettierten Zugstaubes von der Erzröstung noch einmal geschmolzen wird. Man erhält wegen des bedeutenden Arsengehaltes des Zugstaubes Kobalt als Speise, aus der man das Metall nach Abtreibung des Arsens chemisch gewinnt. **(H. W. Hixon,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1908.)**

Zur Herstellung von reinem Kobalt reduziert man gereinigtes Kobaltoxyd, das nach Entfernung des größten Teiles Nickel, Arsen, Kieselsäure und Kalk der Hauptmenge nach etwa 72% Kobalt, mit geringen Beimengungen von Nickel, Eisen, Schwefel und Calcium, enthält, in Form von Co_3O_4 mit Verwendung von Kohle, Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Aluminium als Reduktionsmittel zum Metall. **H. T. Kallmus** vermochte so festzustellen, daß mit Anthrazitkohle nur über 1200° für technische Zwecke genügend raschere Reduktion des Oxydes erfolgt, während überschüssige Holzkohle oder Lampenruß schon bei 900° genügende Reduktionswirkung ausüben. Ab 500° wirkt auch Wasserstoff mit steigender Temperatur immer rascher reduzierend, während Kohlenoxyd zwar schon bei 350—450° reduziert, dann aber durch das entstehende, fein verteilte metallische Kobalt unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt wird. Technisch empfiehlt es sich, ebenso wie man zur Herstellung von reinem, kohlenstoffreiem Kobalt in kleinen Mengen mit Wasserstoff arbeitet, im Großen Generatorgas zu verwenden, und in beiden Fällen das gebildete Metall im Gasstrom erkalten zu lassen. Das Reduktionsverfahren mit Aluminium ist zwar teuer, führt jedoch zu völlig reinem, kohlenstoffreien Metall. Das Ausgangsmaterial Co_3O_4 ist mit Co_6O_7 im gewöhnlichen schwarzen Kobaltoxyd des Handels, das man durch Calcinierung des Hydrates bei etwa 750° erhält, enthalten, während das Oxyd CoO, das ebenfalls zur Gewinnung des Metalles dienen kann, in der Weise hergestellt wird, daß man das Hydrat bei Temperaturen von etwa 1000° calciniert. Es bildet dann ein graues Pulver. Das Oxyd kann auch in einer gelbgrünen, allotropen Form erhalten werden, wenn man Co_3O_4 mit 2—3% Kohlenstoff gemischt auf 900° erhitzt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 181.)**

Ein Verfahren zur Verarbeitung von Kobalt - Silbererzen ist in **A. P. 1 127 506** beschrieben.

Ein besonderes Verfahren der Verschmelzung und elektrolytischen Behandlung von silber- und arsenreichen Kobalt - Nickelerzen beschreibt **C. C. Cito** in **Am. Elektrochem. Soc. 1910, 5.**

Über das Verschmelzen und die Raffination bei der Verarbeitung von Kobalt-Silbererzen und die Reindarstellung des Silbers siehe **S. B. Wright, Zentralbl. 1919, IV, 185.**

186. Nickel- und Kobalterz- oder -steinlaugung. Nickelerz-Transportkonzentration.

Zur Aufarbeitung von Kobalt- und Nickelerzen behandelt man sie nach **E. P. vom 13. XI. 1883** mit einer Lösung von Eisen-, Calcium- oder Magnesiumchlorid, nach **A. P. 303 514** mit Eisenvitriol.

Ein Gewinnungsverfahren von Kobalt und Nickel beruht auf der völligen Ausscheidung des in dem Rohnickel enthaltenen Schwefels nach der Eisenentfernung durch Schmelzen des Materials mit Gemischen von Kalk, Barit oder Ätznatron und den Chlorverbindungen derselben Basen. Ein Teil des Schwefels geht in die Schlacke, ein anderer Teil wird als schweflige Säure abgeschieden. Am besten bewährt hat sich eine Mischung von Kalk und Chlorkalk. **(D. R. P. 77 427.)**

Zur Gewinnung von Nickel erhitzt man das Erzmehl, gemischt mit Magnesiumchloridlösung, 5 Stunden auf 250°, laugt die Masse mit Wasser aus und verarbeitet die erhaltene Nickelchloridlösung wie üblich. **(D. R. P. 187 415.)**

Zur Verarbeitung von Kupfernickelstein bzw. Nickelkonzentrationsstein behandelt man das Material in einer Chloridlösung (Kochsalz, Calciumchlorid) bei nicht zu hoher Temperatur mit Chlorgas, filtriert die Laugen vom Schwefel und behandelt sie elektrolytisch weiter. Man kann auch den Stein in einer salzsauren Lösung von Kupferchlorid und Kochsalz als Anode chlorierend aufschließen. **(D. R. P. 199 554.)**

Zur Trennung von Nickel und Kobalt fällt man letzteres aus der gemeinsamen Lösung nach Zusatz von Calciumcarbonat mit Chlor unterhalb der Fällungstemperatur des Nickels. **(A. P. 1 365 358.)**

Zur Abscheidung von Nickel aus Nickelstein mit Wiedergewinnung der Salzsäure aus den Nickelchloridlösungen erwärmt man den Stein mit höchstens 25proz. Salzsäure, wobei das Nickel gelöst wird und das Kupfer zurückbleibt, scheidet die Salzsäure ab, wandelt das Nickel durch Zusatz von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat in Sulfat um, und läßt das Doppelsulfat des Nickels und Ammoniums auskrystallisieren, während die freigemachte Salzsäure aufs neue verwendet werden kann. **(A. P. 940 292** und **940 293.)**

Zur getrennten Gewinnung von Kupfer und Nickel laugt man den gerösteten Kupfernickelstein zuerst zur Abscheidung von Kupfersulfat mit schwacher Schwefelsäure, röstet dann den Rückstand wiederholt mit starker Schwefelsäure, laugt das Produkt zur Abscheidung von Kupfer-

sulfat abermals mit schwacher Schwefelsäure aus und erhitzt den Rückstand zur Erzeugung von ebenfalls auslaugbarem Kupferchlorid mit Salzsäure. Das Röstgut mit 12—15% Kupfergehalt wird bis zur Zersetzung der Sulfate mit starker Schwefelsäure erhitzt, so daß bei der folgenden Laugung mit schwacher Schwefelsäure Kupfersulfat gewonnen wird. **(D. R. P. 200 372.)**

Zur Behandlung von fast eisenfreiem, hochwertigem Nickel - Kupferstein, der bei gewöhnlicher Temperatur und Normaldruck von verdünnten Säuren kaum angegriffen wird, behandelt man das Erz mit Schwefelsäure unter hohem Druck bei hoher Temperatur, so daß das Nickelsulfat in Lösung geht und durch den gebildeten Schwefelwasserstoff das ebenfalls in Lösung gegangene Kupfer als Kupfersulfid ausgefällt wird. Man kann so in einer einzigen Operation das Nickel in lösliche Form überführen und zugleich das Kupfer entfernen. Enthält der Rohstein nicht genügend Nickelsulfid, um den nötigen Schwefelwasserstoff zur Kupferfällung zu erzeugen, so muß man etwas ungeröstetes Erz mit einführen. **(D. R. P. 247 968.)**

Zum Auslaugen armer sulfidischer Nickelerze behandelt man sie in rohem, gemahlenem Zustande mit Schwefelammonium und vermag so sämtliches Nickel ebenso zu entfernen, wie aus frischgefällten Schwefelnickellösungen. **(D. R. P. 137 006.)**

Zur Aufarbeitung von Nickelerzen schmilzt man die nickelhaltigen Rohsteine mit einem Alkalisulfid, wobei sich die Sulfide der Schwermetalle bilden, von denen jene des Eisens und Kupfers zusammen mit den sich bildenden Natronsalzen als Schlacke an die Oberfläche der Masse steigen, während die nickelhaltigen Produkte sich am Boden des Schmelzgefäßes anreichern. Nach dem Erkalten schlägt man die Deckschichten ab und verarbeitet die Bodenschichten durch abermaliges Schmelzen unter Zusatz von Schwefelnatrium, bis ein genügend reines Nickelsulfid erzeugt ist. **(D. R. P. 91 288.)**

Zur Konzentration der Nickelerze vor ihrem Transport zu den europäischen Zentralen, in denen sie dann erst elektrometallurgisch behandelt werden, benützt man die Eigenschaft der verschiedenen Löslichkeit der Sulfate des Eisens und Nickels bei hoher Temperatur und unter Druck und erhitzt dementsprechend das Mineral, das Nickeloxydul und Eisenoxyd enthält (Erze von Neukaledonien) unter Druck mit Schwefelsäure auf 140—145°, wobei Eisenoxyd unangegriffen zurückbleibt und das Nickel gelöst wird. Über dessen Gewinnung durch Einwirkung der Siliciumverbindung auf das mit Kalk gemischte Oxyd machte **Gin** nähere Angaben auf dem VI. Internat. Kongr. f. angew. Chem. in Rom 1906. Vgl. **W. Dyes** in **Metall u. Erz 1917, 429.**

187. Chemische Laugenaufarbeitung.

Einige Angaben über die Abscheidung von Kobalt aus ammoniakalischen Kobaltchloridlösungen finden sich in **Chem.-Ztg. 1921, 126.**

Ein Verfahren zur Darstellung von Nickel durch Fällung des Metalles aus schwefelsaurer Lösung mittels Oxalsäure und Umwandlung des Nickeloxalates durch Lösungen von kohlensauren Alkalien in Carbonat ist in **D. R. P. 3505** beschrieben. Die Methode wurde vor allem auf kieselsaure Nickelerze angewandt.

Es wurde auch vorgeschlagen, Kobalt und Nickel aus ihren Lösungen als Methylsulfocarbonate zu fällen. **(A. P. 330 454.)**

Zur Gewinnung von Kobalt und Nickel aus diese Metalle enthaltenden Eisenchlorür- und Manganchlorürlaugen (Chloridlaugen müssen vorher mit Kochsalz umgesetzt werden) bewirkt man die Ausscheidung mit Zink und Zementkupfer, wobei letzteres als Träger für die ausfallenden Metalle dient. Zu ihrer Ablösung von dem Kupfer bedient man sich einer schwachsauren Kupfervitriollauge, die Kobalt und Nickel aufnimmt und Kupfer an das Zementkupfer abgibt, so daß dieses unverändert im Prozeß erhalten bleibt. **(D. R. P. 45 193.)**

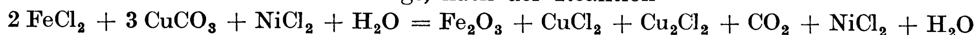
Zur Abtrennung des Nickels bzw. Kobalts von Kupfer bringt man die Rohsteinlauge, die die Sulfate bzw. Chloride dieser Metalle enthält, mit ungeröstetem Stein in Berührung, schlägt so das Kupfer metallisch nieder und bringt dafür die äquivalente Menge Kobalt, Nickel oder Eisen in Lösung. Bei Gegenwart genügender Metallmengen in dem Rohstein kann man so alles Kupfer ausfällen. In der Lösung vorhandenes Eisen wird durch Nickel- oder Kobaltoxyd ausgefällt, so daß schließlich diese beiden Metalle allein in Lösung bleiben. **(D. R. P. 62 856.)**

Ein Verfahren der Nickelgewinnung beruht auf der Fällung des in der durch Laugung gewonnenen Nickelsulfatlösung enthaltenen Eisens mit Kupfercarbonat



$$FeSO_4 + NiSO_4 + CuCO_3 + H_2O = FeO + NiSO_4 + CuSO_4 + CO_2 + H_2O ,$$

bzw. wenn das Eisen als Chlorid vorliegt, nach der Reaktion



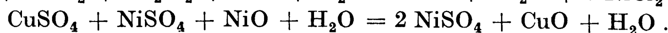
$$2\,FeCl_2 + 3\,CuCO_3 + NiCl_2 + H_2O = Fe_2O_3 + CuCl_2 + Cu_2Cl_2 + CO_2 + NiCl_2 + H_2O$$

und auf der folgenden Trennung der vom Eisen befreiten, chlorierten Nickel- und Kupferflüssigkeit durch Fällung des Nickels als Oxyd oder Carbonat mit Nickeloxydul- oder Nickelcarbonatsalz:



$$NiCl_2 + CuCl_2 + Cu_2Cl_2 + NiO + H_2O = CuO + Cu_2O + 3\,NiCl_2 + H_2O$$

bzw.

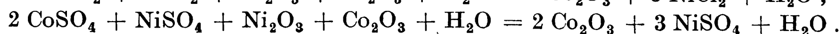


$$CuSO_4 + NiSO_4 + NiO + H_2O = 2\,NiSO_4 + CuO + H_2O .$$

Falls in den Erzen neben Kupfer auch Kobalt enthalten ist, arbeitet man im Sinne der Gleichungen



$$2\,CoCl_2 + NiCl_2 + Ni_2O_3 + Co_2O_3 + H_2O = 2\,Co_2O_3 + 3\,NiCl_2 + H_2O ,$$



$$2\,CoSO_4 + NiSO_4 + Ni_2O_3 + Co_2O_3 + H_2O = 2\,Co_2O_3 + 3\,NiSO_4 + H_2O .$$

(D. R. P. 68 559.)

Um kobalt- und nickelhaltige Laugen von Eisen, Mangan und Tonerde zu befreien, rührt man sie in der Kälte mit Bleisuperoxyd durch, filtriert vom Niederschlag und arbeitet die Lösungen wie üblich auf Salze auf. Falls ursprünglich mehr Eisen als Mangan vorhanden war oder die Laugen besonders hohen Mangangehalt zeigten, beseitigt man den Überschuß dieser Metalle vorher durch fraktionierte Fällung mit einem Alkali- oder Erdalkalicarbonat bzw. -sulfid. **(D. R. P. 72 579.)**

Zur Trennung des Nickels und Kobalts voneinander und von anderen Metallen fällt man aus den Salzlösungen mit überschüssigem Ammoniak die fällbaren Oxyde aus, filtriert, fällt im Filtrat, Kobalt und Nickel mit Salmiak als Chlorammoniaksalze aus, filtriert auch diese und behandelt das Salzgemenge mit Wasser, wobei Nickel in Lösung geht und die Kobaltverbindung unter Abscheidung von Kobalthydroxyd zersetzt wird. Man filtriert dieses dann ab und verwertet es als solches oder reduziert es zum Metall, während im Filtrat das Chlornickelammoniak ausgesalzen wird. **(D. R. P. 151 955.)**

Zur Abscheidung von Kobalt, Nickel und Mangan, die als Oxyde im Verhältnis von 20: 30: 30 g im Liter enthalten sind, unter gleichzeitiger Abtrennung des Mangans fällt man die Rohlaugen, fraktioniert mit verdünnten alkalischen Lösungen, evtl. auch mit Kalkmilch, und erhält so in drei Fraktionen einen ersten Niederschlag, der je 10 g Kobalt- und Nickeloxyd, einen zweiten, der daneben noch 3 g Manganoxyd, und einen dritten, der 10 g Nickeloxyd und 5 g Manganoxyd enthält. **(D. R. P. 203 310.)**

Zur Aufarbeitung bestimmter komplexer Silber-, Kobalt-, Nickel-, Arsenmineralien röstet man (unter verschiedenen Methoden am besten) das Material mit Kohle, extrahiert das von Arsen freie Röstprodukt zur Gewinnung des Kobalt- und Nickeloxydes mit Kochsalz und Salzsäure oder Schwefelsäure und Meersalz in der Hitze, filtriert, fällt geringe mitgelöste Eisenmengen aus und trennt im Filtrat das Kobaltoxyd mit Calciumhypochlorit oder nach der Methode von **Rose** ab. Die erhaltene Nickellösung wird methodisch angereichert und eingedampft, worauf man das Nickelchlorid von den noch vorhandenen Chloriden trennt. Die Gewinnung des Kobalts. und des Nickels im metallischen Zustande beschreibt **F. J. G. Beltzer** in **Mon. scient. 1909, 633,** und bringt Mitteilungen über die Kosten der Verarbeitung und die Rentabilität des Verfahrens.

Zur Trennung von Kobalt und Nickel aus den Lösungen ihrer Chloridgemische, z. B. mit einem Gehalt von 1 Tl. Nickel und 2,5 Tl. Kobalt in 100 Tl., erhitzt man sie nach Zusatz von 5% Salzsäure auf 100°, dampft bis zur Sättigung ein, läßt langsam abkühlen und entfernt die Krystalle. Die Mutterlauge wird nun weiter 2—3 mal eingedampft und wieder zur Krystallisation gestellt, so daß man im letzten Gefäß eine Nickellösung erhält, die auf 12 Tl. Nickel nur noch 1 Tl. Kobalt enthält und schon eine Handelsware darstellt. Von den ersten Krystallen, die auf 20,5 Tl. Kobalt 4,5 Tl. Nickel enthalten, löst man 450 g in 240 ccm Wasser mit 5% Salzsäurezusatz in der Wärme, läßt abkühlen und erhält 110 g Krystalle, die auf 34 Tl. Kobalt nur noch 1 Tl. Nickel enthalten. **(D. R. P. 222 141.)**

Zur Verarbeitung eines eisen- und kupferhaltigen sulfidischen Nickelerzes schmilzt man den kupfer- und nickelarmen, eisen- und schwefelreichen Rohstein, röstet ihn bei etwa 600°, laugt die entstandenen Sulfate von Kupfer und Nickel mit saurem Wasser aus, wobei die Laugereirückstände beim Verschmelzen der Erze wieder zugeschlagen werden, und fällt die Metalle aus der Lösung der Sulfate nacheinander mit Alkalisulfiden. Die filtrierten und getrockneten Sulfide werden jedes für sich mit Kalkstein und Kohle auf Kupfer bzw. Nickel verschmolzen, während die aus Schwefelcalcium bestehende Schlacke entweder direkt oder nach ihrer Umsetzung mit Natriumsulfat zu Schwefelnatrium als Fällungsmittel für die Sulfatlösungen dient. Dieses Verfahren gestattet Erze mit weniger als 2% Nickel auszubeuten und ermöglicht auch die Aufarbeitung kobaltführender Nickel-Kupfererze, die nach **D. R. P. 200 467** nur so lange verhüttet werden konnten, als der Kobaltgehalt im Vergleich zu seinem Marktpreis die Anwendung dieser Methode gestattete. **(D. R. P. 245 198.)** Zur Vereinfachung des Verfahrens in den letzten Arbeitsstadien verfährt man nach dem Zusatzpatent in der Weise, daß man aus der Sulfatlösung mit Schwefelwasserstoff das Kupfer als Sulfid fällt, dieses auf Kupfer oder Kupfervitriol verarbeitet, die verbleibende saure Nickelsulfatlösung zur Gewinnung des Nickelvitriols konzentriert, ihn entwässert, bis zur Zersetzung in Nickeloxydul, Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd röstet und das Nickeloxydul reduzierend auf Nickel verschmilzt. Die Mutterlauge des Nickelvitrioles wird beim Steinrösten oder Laugen wieder zugeschlagen, die Röstgase gehen in den angeschlossenen Schwefelsäurebetrieb. **(D. R. P. 248 802.)**

Oder man behandelt die Schwefelverbindungen von Kobalt und Nickel zur Ausfällung ihrer Sulfate bzw. Chloride mit Ferrisulfat oder Eisenchlorid. **(Jahresber. f. chem. Techn. 1886.)**

Zur Behandlung von Nickelerzen unterwirft man sie unter evtl. Zusatz von 5—10% eines schwefelhaltigen Materials wie Pyrit einer vierstündigen sulfatisierenden Röstung bei etwa 460° oder erhitzt sie mit wenig Schwefelsäure befeuchtet längere Zeit auf 500°, laugt das wenig Eisen-, größere Mengen Aluminium- und viel Nickelsulfat enthaltende Röstprodukt mit 100° heißer verdünnter Schwefelsäure, oder einer Flüssigkeit aus, die 0,5% Schwefelsäure und 7% Salzsäure enthält, passiert die Lösung zur Neutralisation eine mit Kalkstein beschickte Trommel, fällt hierauf Eisen- und Aluminiumverbindungen nochmals mit Kalkstein aus, fällt das Nickel mit Soda und elektrolysiert die in Schwefelsäure gelöste Fällung evtl. unter Zusatz von Ammonium- oder Kaliumsulfat. **(A. P. 1 212 334.)**

188. Elektrolytische Nickelraffination und -laugenaufarbeitung.

Zur Trennung des Eisens, Kobalts und Zinks vom Nickel elektrolysiert man die neutrale oder schwachsaure Metallsalzlösung bei Gegenwart von Weinsäure nach Zusatz überschüssiger konzentrierter Natronlauge mit 0,3—1 Amp. Stromstärke, wobei Nickel allein in Lösung bleibt bzw. sich zum Teil als Hydroxydul ausscheidet, während sich die anderen Metalle an der Kathode absetzen. Man versetzt dann die filtrierte alkalische Lösung mit Ammoniumcarbonat und elektrolysiert die nunmehr sodaalkalische Lösung abermals, um das Nickel in metallischer Form abzuscheiden. **(D. R. P. 64 251.)**

Ein elektrolytisches Trennungsverfahren von Kobalt und Nickel beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Lösungen der neutralen Sulfate von Kobalt und Nickel bei der Elektrolyse, wenn gleichzeitig Alkali- oder Erdalkalisulfate vorhanden sind. Es scheiden sich dann die Hydrooxydule der Metalle an der Kathode aus und das Nickeloxydulhydrat geht beim Wechsel der Stromrichtung in Lösung, während Kobaltoxydhydrat ausfällt. **(D. R. P. 78 236.)**

Ein Trennungsverfahren von Kobalt und Nickel beruht auf der Tatsache, daß nur das elektrolytisch abscheidbare Kobaltsuperoxyd, nicht aber das Nickelsuperoxyd erhalten wird. Bei der Elektrolyse der Sulfate oder Nitrate scheidet sich daher, wenn man überschüssiges Alkali ausschaltet, an der Anode das Kobalt als Superoxyd aus. Dabei muß jedoch, um die metallische Abscheidung des Kobalts an der Kathode zu verhindern, Kupfer zugesetzt werden, das dann einen Niederschlag auf der Kathode bildet. **(D. R. P. 102 370.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man zur Oxydation des Kobalts Persulfat und bringt so die Elektrolyse indirekt zur Anwendung; man erhält besonders bei erwärmtem Elektrolyten quantitative Ausfällung des Kobalts. **(D. R. P. 110 615.)**

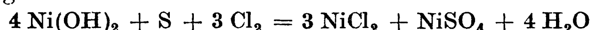
Zur elektrolytischen Nickelgewinnung elektrolysiert man Nickelstein oder unreines Nickel als Anode, wobei das in Lösung gehende Eisen dadurch abgeschieden wird, daß man die Lauge mit Nickeloxydul gesättigt an unlöslichen Anoden abgetrennter Zellen vorüberführt, an denen die Eisenoxydulsalze oxydiert werden. Man filtriert dann vom Eisenschlamm und bringt die neutralisierte Lauge jenen Bädern zu, in denen die löslichen Anoden hängen. Evtl. vorhandenes Kupfer wird vorher, ehe die Bäder zu den unlöslichen Anoden fließen, durch Eisen ausgefällt; aus der vom Eisen befreiten Nickellauge kann auch das aus dem Nickelstein gelöste Kobalt gewonnen werden. **(D. R. P. 81 888.)**

Ein elektrolytischer Raffinierprozeß für Rohnickelschmelzen mit Verwendung neutraler oxydierender Bäder (Hypochlorit als Oxydationsmittel) zwecks Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd ist in **D. R. P. 112 890** beschrieben.

Über die elektrolytische Verarbeitung von konzentriertem Nickelstein mit 75,9% Nickel und Kobalt und 23,9% Schwefel neben Spuren Eisen, Kupfer und Kieselsäure in einem Elektrolyten, der Nickeloxydulsulfat, Nickeloxydulammoniumsulfat oder Nickelchlorür enthält, mit einer Nickelblechkathode, die zwischen den beiden Nickelsteinanoden hängt, siehe **E. Günther, Metallurgie 1904, 77.**

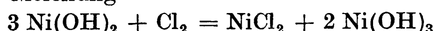
Zur elektrolytischen Herstellung von zähem walzfähigen Nickel oder dessen Legierungen verwendet man einen 30° warmen beliebigen Nickelsalzelektrolyten mit so viel starker, durch den Strom chemisch nicht veränderbarer Mineralsäure, daß das Bad ständig sauer bleibt. Zur Erzielung der gleichmäßigen Acidität kann man auch die hochkonzentrierte Lösung eines durch den Strom nicht veränderlichen Leichtmetallsalzes zufügen und erhält auch dann nicht wie sonst die dünnen Vernicklungsniederschläge, sondern dicke und nach dem Glühen nicht spröde Platten. **(D. R. P. 117 054.)**

Zur Gewinnung von Nickel aus basischen Nickelniederschlägen behandelt man Nickelhydrat oder Carbonat mit Chlor bei Gegenwart von Schwefel oder Schwefelchlorid und gewinnt so nach der Gleichung



$$4\,Ni(OH)_2 + S + 3\,Cl_2 = 3\,NiCl_2 + NiSO_4 + 4\,H_2O$$

ein Gemenge von Nickelchlorid und Nickelsulfat, aus dem das letztere vor der Elektrolyse (unter Benützung von Kohlenelektroden) auszuscheiden ist, da diese sonst zerstört würden. Man erreicht dies entweder durch Zusatz von Calciumoxydhydrat, während das Halogen in Gegenwart von Schwefel auf den Nickelniederschlag einwirkt oder durch Zusatz von Calciumhalogenid und nachfolgende Fällung von Calciumsulfat. Das Halogen wird dann, während das Nickel auf der Kathode niedergeschlagen wird, an der Anode frei und geht wieder zurück in das Lösungsgefäß, um auf weiteren Nickelniederschlag einzuwirken. Würde man bei diesem Vorgang kein Reduktionsmittel zusetzen, so ginge nach der Gleichung



$$3\,Ni(OH)_2 + Cl_2 = NiCl_2 + 2\,Ni(OH)_3$$

nur ein Drittel des Nickels in Lösung. **(A. P. 857 927.)**

Zur Gewinnung von Nickel aus Nickelsulfid fällt man aus der rohen, mit etwas Natriumsulfid versetzten filtrierten Nickelsulfatlösung Cu, As, Sb, Bi, Pb und Hg aus, schlägt im Filtrat mit einem Alkalisulfid die Sulfide des Ni, Co, Fe, Zn und Mn nieder, neutralisiert diese nicht filtrierte Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure und filtriert nach kurzer Zeit von den allein ungelöst gebliebenen Sulfiden des Nickels und Kobalts. Man behandelt nun das Nickelsulfid in einer Diaphragmazelle, deren beide Abteile mit Nickelchlorid gefüllt sind, mit einer Nickelkathode und einer Graphitanode elektrolytisch, wobei sich das entstehende Chlor, ohne an der Anode zu entweichen, direkt

mit dem Nickel der Sulfide vereinigt. Auf der Kathode scheidet sich dann der zusammenhängende Metallniederschlag ab. Der in der Anodenkammer angesammelte Schwefel wird von Zeit zu Zeit abgezogen und durch Sublimation gereinigt. **(A. P. 874 864.)**

Über Herstellung von reinem, besonders zur Fabrikation von Neusilber dienendem Nickel durch dessen elektrolytische Abscheidung auf einem mit Graphit überzogenen Nickelblech in einem Nickelchlorid-Elektrolyten nach dem Verfahren von **Thum,** siehe **Brass World 1905, 379.**

189. Walzbares Nickel und Kobalt. Nickeloxyd, -oxydul und -salze.

Das Verfahren zur Herstellung von reinem Nickelmetall durch Reduktion von gekörntem Nickeloxyd im Wasserstoffstrom von **L. Thompson** ist in **Dingl. Journ. 170, 41** beschrieben.

Zur Herstellung von schmiedbarem Nickel aus dem nicht schmiedbaren Handelsprodukt erhitzt man nach einem älteren Verfahren Nickeloxyd in mit Sägemehl und Melasse brikettierter Form zur Reduktion des Oxydes auf eine Temperatur unterhalb des Nickelschmelzpunktes, oder verschmilzt nach dem Verfahren von **Th. Fleitmann** Nickeloxyd mit Magnesium bzw. nach **Wiggin** und **Johnstone** mit Mangan oder arbeitet schließlich nach **E. S. Sperry** in der Weise, daß man möglichst kohlenstofffreies Nickel im Schamottetiegel gemischt mit 1% Mangan als Reduktionsmittel ohne weiteren Zusatz schmilzt, in eine offene Form gießt, von dem Guß die oberste Schicht entfernt und das Metall kalt oder warm walzt. Auch mit metallischem Calcium, nicht aber mit Phosphor, als Reduktionsmittel, dürften gute Resultate erzielbar sein. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1908.)**

Die ersten Arbeiten von **Th. Fleitmann** über Herstellung von walzbarem Nickel und Kobalt erhalten durch Zusatz von geringen Mengen Magnesium zur Metallschmelze, vor allem zwecks Entfernung des aufgenommenen Kohlenoxydes, finden sich in **Ber. 1879, 454.**

Die Erzeugung von reinem, hämmerbarem Nickel oder Kobalt durch direktes Schmelzen mit Ferrocyankalium ist in **Metallarbeiter 1883, 335** beschrieben.

Zur Herstellung von walzbarem Nickel und Kobalt reduziert man das betreffende Oxyd bei mäßiger Hitze in Stückenform, tränkt die porösen Würfel mit einer 4proz. Lösung von Kaliumpermanganat, schmilzt die getrockneten Würfel, wobei der vorhandene Kohlenstoff oxydiert wird, und entfernt den durch die Salze aufgenommenen Sauerstoff dadurch, daß man die Masse bei Luftabschluß mit Kohle und Weinstein oder mit sehr geringen Mengen (0,001%) Aluminium, Calcium oder Calciumzink glüht. **(D. R. P. 28 989.)**

Zur Bereitung von oxydfreiem Nickel und Kobalt können nach dem in **D. R. P. 25 798** beschriebenen Verfahren auch die etwa 1,5% Mangan enthaltenden Metallwürfel zur Herstellung don Münzmetall oder Neusilber Verwendung finden, wobei das Schmelzen so zu leiten ist, daß das möglichst weitgehend zu verschlackende Mangan bis zum Schlusse des Schmelzprozesses das Nickel und Kobalt vor Oxydation schützt. **(D. R. P. 32 006.)**

Zum Läutern von Nickel und Kobalt erhitzt man dünngegossene Platten des etwa 97proz. Materials 6—10 Stunden in oxydierender Flamme und schmilzt die Metalle dann zur Ausscheidung der Verunreinigungen mit einem Natronsalzflußmittel um. **(D. R. P. 47 444.)**

Die Herstellung von walz- und schmiedbarem Flußnickel durch Niederschmelzen des Rohmaterials mit Kohle, Entschwefelung des abgestochenen Materials mittels metallischen Mangans oder einer Mangannickellegierung und Oxydation des in der Schmelze enthaltenen Kohlenstoffs, Mangans und Eisens mittels durchgeblasener Luft oder nach dem Zusatzpatent mit Sauerstoff statt der Luft ist in **D. R. P. 73 423** und **75 848** beschrieben.

Unreines Nickel wird mit Nickelfluorid versetzt, wobei sich das Fluor mit den Verunreinigungen verbindet unter gleichzeitiger Entstehung von reinem Nickel. Versetzt man Stahl mit Nickelfluorid, so erhält man ganz reinen Nickelstahl. **(E. P. 7103/1913.)**

Zur Aufarbeitung von Nickelerzen erhitzt man das wie gewöhnlich konzentrierte magnetische Nickelsulfidmaterial unter Druck (56,7 kg) mit Dampf und erhält so neben Schwefelwasserstoff nichtmagnetisches Nickeloxyd, das sich von dem magnetischen Eisenoxyd im Magnetscheider trennen läßt. **(A. P. 987 156.)**

Zur Herstellung eines zur Reduktion im elektrischen Ofen geeigneten Nickeloxydules calciniert man das durch Fällung von Nickelsalzen mit Alkalien oder Erdalkalien erhaltene Gemenge von Nickeloxydulhydrat und Nickeloxydul und bringt das heiße Produkt schnell in Wasser, um eine schnelle und gründliche Entfernung der löslichen Salze zu erzielen. In ähnlicher Weise behandelt man andere Metalloxydhydratschlämme. **(D. R. P. 151 964.)**

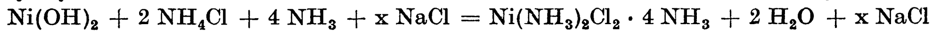
Zur Herstellung von Chlornickelammoniakdoppelsalz bringt man überschüssiges Alkalichlorid bei Gegenwart überschüssigen Ammoniaks auf Nickeloxydul bzw. -hydroxydul zur Einwirkung. Man kann so Nickel von Metallen trennen, deren Hydroxyde in Ammoniak löslich sind. **(D. R. P. 161 119.)**

Zur Gewinnung von Chlornickelammoniak bzw. zur Trennung des Nickels von anderen Metallen versetzt man eine mit überschüssigem Ammoniak angesetzte Nickelsalzlösung mit Kochsalz oder kochsalzhaltiger Ammoniaklösung und filtriert von dem ausgeschiedenen Chlornickelammoniak ab. Es bildet sich zunächst nach der Gleichung



$$NiCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = Ni(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Hydroxydhydrat, das dann nach Zusatz von Kochsalz im Sinne der Gleichung



$$Ni(OH)_2 + 2\,NH_4Cl + 4\,NH_3 + x\,NaCl = Ni(NH_3)_2Cl_2 \cdot 4\,NH_3 + 2\,H_2O + x\,NaCl$$

weiter reagiert. **(D. R. P. 146 363.)**

190. Nickellegierungen allgemein. — Monelmetall.

Deutschl. Nickel und -legierungen 1/2 1914 E : 10 664; A : 14 445 dz.

Trenkner, Die Verwendung des Nickels als Münzmetall mit besonderer Berücksichtigung des Reinnickels. Berlin 1912.

Die Nickellegierungen finden weitgehende Verwendung:

Nickelstahl mit 3—6% Nickel, um die Festigkeit und Härte des Stahles zu steigern, dient als Material für Panzerplatten, Maschinenteile, Schiffswellen u. dgl.

Monelmetall ist eine Legierung aus 70—75% Ni und 30—25% Cu, sie ist dem Nickelstahl beinahe ebenbürtig, aber noch elastischer. In Amerika wird das Monelmetall aus Rotnickelkies, der viel Cu enthält, direkt durch Schmelzen und Frischen gewonnen, und vor allem wegen seiner Säurebeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion benutzt.

Nickelmünzen bestehen aus 75% Cu und nur 25% Nickel; sie sehen trotzdem weiß aus, weil das Nickel stark färbende Kraft hat. Deutschlands 25-Pfennigstücke im Gewichte von 4 g bestanden aus Reinnickel, die 5- und 10-Pfennigstücke aus der nickelarmen Legierung von 75% Kupfer und 25% Nickel, die naturgemäß bei weitem nicht die Widerstandsfähigkeit hat wie das Reinmetall.

Manganin: 84 Tl. Cu, 4 Tl. Ni, 12 Tl. Mn und

Konstantan: 60 Tl. Cu und 40 Tl. Ni dienen zur Herstellung elektrischer Widerstände, weil ihr Leitvermögen gering und von der Temperatur fast unabhängig ist. Legierungen aus etwa 50—60% Cu, 25—20% Ni und 25—20% Zn kamen unter dem Namen Packfong schon im 18. Jahrhundert aus China nach Europa, 1824 brachte sie **Geitner** aus Schneeberg i. Sachsen unter dem Namen Argentan und im selben Jahr die Gebrüder **Henninger** in Berlin als Neusilber in den Handel. Aus Österreich stammt die Bezeichnung Alpakka und aus Frankreich Alfenide. Diese Legierungen sind silberweiß und sehr politurfähig, sind hart und gegen chemische Einflüsse äußerst widerstandsfähig. Sie dienen zur Herstellung von Haus- und Tischgeräten: Gabel, Löffel usw., und werden oft nachversilbert.

Das Monelmetall (1 Tl. Cu und 3 Tl. Ni) läßt sich aus den Kupfer-Nickelerzen des Sudburydistriktes nach dem Orfordprozeß billig herstellen, da dieselben ohne kostspielige Trennung von Kupfer und Nickel verarbeitet werden können. Die Erze müssen frei von Kobalt sein, da sonst die Gewinnung des Monelmetalles durch die Abtrennung des Kobalts wesentlich verteuert würde.

Man stellt aus den Erzen neuerdings zwei Arten des Monelmetalls her, von denen die eine zum Schmieden und Hämmern, die andere zum Gießen geeignet ist. Die Zusammensetzung der beiden einheitsmetallartigen Legierungen ist ziemlich gleichmäßig zwischen 66—67% Nickel, 29—30% Kupfer, 0,1 bzw. bis zu 1,6% (im Gußmetall) Silicium und zwischen 3 und 4% Mangan und Eisen. Phosphor, Schwefel und Aluminium sind nur in Spuren vorhanden. **(Zentralbl. 1919, I, 272.)**

Weitere Mitteilungen, besonders über die vielfachen Verwendungsmöglichkeiten der Monellegierungen als Ersatz für Kupfer, Messing, Stahl und andere Metalle, zum Bau von Schiffspropellern usw., ferner über die Eigenschaften der etwa 68% Nickel enthaltenden Kupferlegierung, die hohe Duktilität und die nur vom Stahl übertroffene Widerstandsfähigkeit, ihre Beständigkeit gegen Rost, Luft und Meerwasser, den hohen Schmelzpunkt (1360°), die ausgezeichnete Polierfähigkeit, die große Härte (20—27° Br. für Guß- bzw. Hartwalzung) und schließlich die elektrische Leitfähigkeit der Legierung, die 25 mal, und ihr Wärmeleitungsvermögen, das 5 mal geringer ist als jene des Kupfers, bringt **J. F. Thompson** in **Eng. Min. Journ. 21, 223.** Vgl. **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 184** u. **1910,** auch die folgenden Jahrgänge.

Die Legierung eignet sich außerdem wegen ihrer hohen, den Nickelstahl noch übertreffenden Zugfestigkeit und Dehnbarkeit und wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen ätzende Einwirkungen zur Herstellung aller sonst aus Reinnickel bereiteten Gegenstände, z. B. für gelochte Bleche als Ersatz für Drahtsiebe, für gezogenen und gewöhnlichen Draht und als Deckenplatten für Bahnhofshallen, die der Einwirkung von Rauchgasen ausgesetzt sind.

Im Laufe der Zeit nimmt die Oberfläche des Monelmetalles ein graues Aussehen an, doch läßt sich die dünne Schicht leicht mit einem Putztuch entfernen. Fester haftet ein Oxydüberzug, mit dem sich die gebeizten Bleche beim Erhitzen überziehen, doch bietet er zu gleicher Zeit großen Widerstand gegen die Einwirkung von Säuren. (Nach **A. P. 947 067** werden Nickelkupferlegierungen zur Entfernung der Oxydschicht mit einer Ferrisulfatlösung behandelt.) Die Legierung läßt sich bei 900—1000° vollkommen walzen und ist dem besten gewalzten Stahl insofern überlegen, als sie gegen Korrosion widerstandsfähiger ist und eine um 25% größere Zugfestigkeit und eine um 50% größere Elastizität besitzt.

Das, wie erwähnt, erst bei 1350° schmelzende Monelmetall, das in einem Falle z. B. neben 70% Nickel und 28,874% Kupfer, 1% Eisen, 0,112% Kohlenstoff und 0,014% Schwefel enthielt,

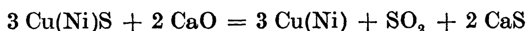
wird in der Weise zum Guß geschmolzen, daß man das im Tiegel befindliche Metall mit Borax oder einem Gemenge von Flußspat und Kalk als Flußmittel bedeckt, eine Schicht Holzkohle auflegt und zur Vermeidung von Gießblasen (infolge des in dem Metall enthaltenen Gases) geringe Mengen eines desoxydierenden Mittels zusetzt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 470, 470.)**

191. Andere vorwiegend Nickel und Kupfer enthaltende Legierungen.

Nach Untersuchungen von **M. Waehlert, Österr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenw. 62, 341, 357, 374, 392** u. **406,** sind die aus den kobalthaltigen Erzen erhaltenen Kupfer-Nickellegierungen dann am härtesten, wenn sie bei einem bestimmten Kupfergehalt Kobalt und Nickel in gleichen Mengen enthalten. Sie sind gegen Schwefelsäure ziemlich beständig, werden jedoch von Salpetersäure sämtlich angegriffen

Nach **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 612** sind Kohlenstoff und Eisen als Verunreinigungen die Hauptursachen der Brüchigkeit von Nickel in Kupfernickellegierungen. Eisen härtet das Nickel, erhöht die Stärke, verursacht weiße Färbung, vermindert jedoch die Reckbarkeit von Kupfernickellegierungen und von Neusilber.

Zur Darstellung von Nickel-Kupferlegierungen erhitzt man den Sulfidstein mit Kalk im elektrischen Flammbogenofen, so daß sich entsprechend der Gleichung



$$3\,Cu(Ni)S + 2\,CaO = 3\,Cu(Ni) + SO_2 + 2\,CaS$$

Calciumsulfid bildet, das als Schlacke, die man durch Zusatz von Salz oder Flußspat verdünnen kann, auf der Oberfläche des Metallbades schwimmt. Man verarbeitet einen Stein, der 22% Kupfer, 58% Nickel, 28% Schwefel und 0,5% Eisen enthält, mit dem gleichen Gewicht Kalk unter evtl. Zusatz von 5% Kohle. **(A. P. 934 278.)**

Die gegen Schwefelsäure beständigste Nickel-Kupferlegierung besteht aus gleichen Teilen der Metalle. Beim Zusatz von Wolfram in der Menge von 2% zu 20% Kupfer oder 5% bzw. 10% zu 45 bzw. 15% Kupfer läßt sich diese Säurebeständigkeit weiter, namentlich im Vergleich zur kupferfreien Nickelwolframlegierung, erhöhen. Diese Legierungen besitzen außerdem einen höheren elektrischen Widerstand als das Konstantan, wenn der niedrigst gemessene Widerstand zugrunde gelegt wird; bei Vergleich des höchsten gemessenen Widerstandes sind jene Legierungen dem besten Widerstandsmaterial, abgesehen vom Chrom-Nickel, gleichwertig. Zur Herstellung der Nickel-Wolfram-Kupferlegierungen erzeugt man zuerst Nickel-Wolfram durch Eintragen von Wolfram in das geschmolzene Nickel, wobei das metallische teure Wolfram um so eher durch Ferrowolfram ersetzt werden kann, als der Eisenzusatz die Säurebeständigkeit weiter erhöht und die Bearbeitbarkeit sehr verbessert. Im Nickel-Wolfram-Kupfereisen liegt in der Tat ein Material vor, das sich gegen Schwefelsäure genügend beständig erweist, wobei je nach der Temperatur der Schwefelsäure die Mengen der Bestandteile geändert werden müssen. Der Zusatz von 0,2% Wolfram zu Neusilber verdoppelt die Säurebeständigkeit des Neusilbers, an Gewichtsänderungen gemessen, nur scheinbar, da die stark angeätzten Proben sich mit Sulfat überziehen. Eine gegen den Angriff heißer konzentrierter Schwefelsäure beständige Legierung besteht z. B. aus 50,58% Nickel, 43,65% Kupfer, 3,9% Wolfram und 1,87% Eisen. **(R. Irmann, Metall u. Erz 1917, 21 u. 37.)**

Eine nichtmagnetische, hochglänzende Nickel-Kupferlegierung besteht aus 67 Tl. Ni, 33 Tl. Cu, mit entweder 2—8 Tl. Ferromangan, 5 Tl. Aluminium und 6—8 Tl. Zinn oder mit 5—15 Tl. Ferrosilicium und 1—8 Tl. Chrom. Empfehlenswert ist ein Wolframzusatz (3—5%). **(E. P. 8331/1913.)**

Eine für elektrische Widerstandselemente geeignete Legierung besteht nach **A. P. 1 403 558** aus Nickel, Kupfer, mehr als 2% Eisen und 2—25% Mangan.

Eine den elektrischen Strom schlecht leitende, mechanisch und chemisch widerstandsfähige Legierung enthält etwa gleiche Teile Kupfer und Nickel, wobei bis zu 4,75% des Kupfers durch Eisen und ein seltenes Erdmetall ersetzt sein können. **(D. R. P. 350 814.)**

Zur Herstellung einer weißen, unoxydierbaren Legierung verschmilzt man nach **Marlie, D. Ind.-Ztg. 1875, 268** je 10 Tl. Eisen und Zink, 20 Tl. Zinn, 25 Tl. Messing und 35 Tl. Nickel und taucht die aus ihr hergestellten Gegenstände weißglühend in ein Gemisch von 60 Tl. Schwefelsäure, 10 Tl. Salpetersäure, 5 Tl. Salzsäure und 20 Tl. Wasser.

192. Nickel-: Eisen-, Chrom-, Mangan-, Kobaltlegierungen.

Die Herstellung von Legierungen des reinen Nickels oder seiner Kombinationen mit Kupfer, Kobalt und Eisen mit bis zu 10% anderer Metalle ist in **D. R. P. 28 924** beschrieben. Die Zusätze sollen die Eigenschaften des Reinmetalles bzw. seiner Legierungen, namentlich was Plattierbarkeit betrifft, nicht verringern.

Eine nur in starkem Königswasser lösliche, bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydierbare Legierung, deren elektrischer Widerstand 70 mal größer ist als jener metallischen Kupfers, besteht aus 62% Nickel, 20% Eisen, 13% Chrom und 5% Mangan neben geringen Mengen verunreinigenden Siliciums, Kohlenstoffs und Phosphors. **(A. P. 901 428.)**

Eine Legierung, die beim Abkühlen von 600° in Wasser von 15° einen viel niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt als nach neuerlicher Erkaltung, setzt sich zusammen aus 39% Ni, 28% Fe, 18% Si, 13% Mn und 0,3% C. Eine praktisch rostbeständige Legierung enthält 35% Eisen, 19,5% Kupfer, 45% Nickel und 0,20% Kohlenstoff. Eine durch Cyannatrium im Entstehungszustande aus kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Substanzen auch bei 1000° wenig angreifbare Legierung besteht aus 60% Nickel, 25% Eisen und 12% Chrom. **(Chem. Zentr.-Bl. 1920, II, 669.)**

Eine sog. Rübelbronze **[232]** erhält man nach **A. P. 1 076 455** aus 30,67% Eisen, 32,14% Nickel, 29,64% Aluminium und 7,54% Mangan.

Zur Bereitung nichtmagnetischer Chromnickellegierungen, die in den Eigenschaften dem Stahle gleichen, verschmilzt man 80 Tl. Nickel, 15 Tl. Chrom, 4 Tl. Platin, 0,6 Tl. Blei und je 0,2 Tl. Zinn und Zink. Schon bei einem Gehalt von 3% Chrom verliert das Nickel seine magnetischen Eigenschaften und wird bei 10% Chromgehalt vollkommen unmagnetisch. 30% Chrom enthaltende Legierungen sind außerordentlich hart, jedoch schwierig walzbar. Kobalt ist auch bei einem Gehalt von 40% Chrom noch kräftig magnetisch. **(D. R. P. 48 622.)**

Ein Widerstandsmaterial für elektrische Öfen, das sich sehr gut bewährt hat, besteht aus 90% Nickel und 10% Chrom. **(Askenasy).** Reiner Nickeldraht vermag Nickelchromdraht als Widerstandsmaterial nicht zu ersetzen oder höchstens dann, wenn er in keinem Falle mit Schwefel in Berührung kommt, da er sonst spröde wird und bricht. Den besten Schutz für Glühlichtnickeldrähte bilden reine Oxyde, die man auf ihnen niederschlägt. **(Chem.-Ztg. 1921, 88.) [403]**

Nach **D. R. P. 255 919** u. **Zusatz 256 361** werden Nickel- und Kobaltlegierungen von hoher chemischer Widerstandsfähigkeit und großer mechanischer Bearbeitbarkeit hergestellt aus Nickel mit 30% Chrom und 1,5—2,5% Silber bzw. aus 50% Kobalt, 50% Nickel und 1% Silber. Nach **Zusatz D. R. P. 256 123** kann man in einer solchen Legierung das Silber durch 3—5, höchstens aber 15% Kupfer ersetzen, sie zeigt dann bei einem Gehalt von 50—60% Kobalt, bezw. 50—40% Nickel und etwa 8% Kupfer dieselben Eigenschaften wie das silberhaltige Produkt. Eine Legierung, die etwa 60% Kobalt u. 0,4% Silber enthält, ist mechanisch gut bearbeitbar, und gegen verdünnte Salpetersäure sogar bei Gegenwart von Kochsalz beständig.

Nach **D. R. P. 265 076** kann man den Silber- und Kupfergehalt der in **D. R. P. 256 361** beschriebenen Nickel-Kobaltlegierung ohne Herabminderung der hohen chemischen Widerstandsfähigkeit der Legierung wesentlich einschränken, wenn man dem geschmolzenen Metallgemenge 0,5—5% Molybdän zusetzt, ebenso wie man weiter das Nickel bis zu 90% durch Eisen ersetzen kann. **(D. R. P. 265 328** und **268 516.)** Nach weiteren Abänderungen **(D. R. P. 278 902** und **278 903)** ersetzt man das Molybdän ganz oder teilweise durch Wolfram oder Edelmetalle, besonders der Platingruppe. Vgl. **D. R. P. 281 784.**

Besonders wertvolle Legierungen erhält man aus 55% Nickel, 30% Chrom, höchstens 10% Silicium und 5% Kupfer oder einem anderen Metalle, das den Schmelzvorgang erleichtert und das Produkt homogenisiert. Nach einem anderen Verfahren verschmilzt man 60—80% Nickel mit Kupfer oder Mangan oder beiden mit oder ohne Zusatz von Wolfram. Ebenfalls säurebeständige Legierungen bestehen nach einem dritten Verfahren aus den zur Säurebeständigkeit nötigen Mengen Kobalt und Chrom mit nur soviel Eisen oder Nickel, daß sie ohne Beeinträchtigung ihrer Widerstandsfähigkeit weicher werden; Kohlenstoff oder Fremdmetalle sollten höchstens als Verunreinigungen vorhanden sein. **(A. P. 1 203 180, 1 203 555** und **E. P. 100 434/1916.)**

Eine gegen Säure sehr widerstandsfähige Legierung setzt sich nach **S. P. Parr, Chem.-Ztg. 1912, 1214** zusammen aus 66,6 % Nickel, 18 % Chrom, 8,5 % Kupfer, 3,3 % Wolfram, 2,0 % Aluminium, 1,0 % Mangan und je 0,2 % Silicium, Titan und Bor.

Über die Herstellung von walzbarem Kobalt und Nickel durch Zusatz von 1,5 bis höchstens 3% Mangan siehe **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 69.** — Vgl. **[189.]**

Der Zusatz von Mangan zum Nickel zur Erzielung eines dehnbaren Metalles in verschiedenen Härtegraden wurde schon in **Chem.-Ztg. 1880, 604** empfohlen. Daselbst finden sich auch Angaben über die Wirkung geringer Phosphorzugaben zu Nickel, die bewirken, daß man aus einem Metall mit 0,0025% Phosphor Nickelfolien von 0,005 mm Dicke herstellen kann.

Aus Untersuchungen von **H. Wedding** (siehe die Tabelle in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 405)** geht unzweifelhaft hervor, daß ein Zusatz von Mangan in der Höhe von 1,23% die mechanischen Eigenschaften einer Nickellegierung, bestehend aus rund 97% Nickel, 1% Kobalt und Spuren von Eisen, Silicium und Magnesium, wesentlich verbessert.

Eine Nickel-Manganlegierung, die aus 95% Nickel und 5% Mangan besteht, besitzt neben hohem Schmelzpunkt und großer Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion für 1 ccm einen Widerstand von 25, mit 20% Mangan 70 und mit 30% Mangan 100 Mikroohm, während jene des reinen Nickels nur 12 Mikroohm beträgt. Mit wachsendem Mangangehalt steigt demnach der elektrische Widerstand, jedoch zugleich auch die Sprödigkeit der bei etwa 1370° schmelzenden Legierungen. **(A. P. 943 066.)**

Der spezifische Widerstand bei Nickel-Kobaltlegierungen erreicht bei Zusatz von 15—20% Kobalt ein Maximum, während die Härte bei einem Gehalt von 70% Kobalt stark anzusteigen beginnt. **(R. Ruer** und **K. Kaneko, Ferrum 10, 257.)**

193. Nickel-: Wolfram-, Molybdän-, Tantal-, Silicium-, Platin- usw. Leichtmetallegierungen.

Nickel mit 0,107% Cu und Spuren S, Mn und Zn ist an und für sich gegen 65proz. Schwefelsäure recht beständig. Durch Zusatz von 5% Wolfram wird die Beständigkeit um das Vierfache mit 10% Wolfram auf das Zwölffache gesteigert, bis zu 18% findet weiter ein langsames Steigen statt, bei 25% nimmt sie bedeutend ab und bei mehr wie 30% Wolfram ist sie wieder im Ansteigen. Der elektrische Widerstand steigt bis zu 23% fast proportional dem Wolframgehalt, während die Zugfestigkeit mit steigendem Wolframgehalt abnehmend bei 25% ein Minimum erreicht, um dann ebenso stark wieder anzusteigen. Wenn auch die Bearbeitbarkeit des Nickels durch den Wolframzusatz wesentlich herabgesetzt wird und das Gefüge der Legierungen über grobstrahlig und feinstrahlig, bei mehr als 20% körnig zu werden beginnt, besteht doch die Möglichkeit, aus Nickel-Wolframlegierungen mit bis zu 18% Wolfram Bleche zu erzeugen, allerdings erst dann, wenn die Legierungen verbilligt, die Bearbeitbarkeit weiter verbessert und die Säurebeständigkeit durch geeignete Metallzusätze erhöht werden wird. **(R. Irmann, Metall u. Erz 12, 358.)**

Für Dauermagnete werden nach **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 56** Legierungen z. B. aus 10% Nickel und 5% Molybdän oder 10% Nickel und 5% Wolfram usw. verwendet.

Zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften des Nickels setzt man ihm Tantal zu. Mit einem Gehalt der Legierung von 5—10% Tantal steigt die Säurebeständigkeit und Duktilität. 30% Tantal geben eine Legierung, die zähe, walz-, zieh- und hämmerbar ist, in Drahtform von $^1/_2$ mm Durchmesser eine Zerreißfestigkeit von mehr als 200 kg pro qmm besitzt und keine Spur magnetischer Eigenschaften mehr zeigt. Die Legierung gleicht auch, was Elastizität anbetrifft, dem besten Stahl, ist dabei sehr viel billiger als Tantal und kann an freier Luft auf sehr hohe Temperaturen erhitzt werden, ohne sich zu oxydieren, wobei jedoch zuweilen bei sehr starker Erhitzung Sprödigkeit eintritt. Schließlich kann man die Legierungen beliebig lang in Königswasser und anderen Säuren kochen, ohne daß sie sich verändert. **(D. R. P. 277 242.)**

Eine sehr dehnbare, leicht zu Drähten ausziehbare, gegen Königswasser beständige Legierung, die bei Luftzutritt auch auf hohe Temperatur erhitzt werden kann, ohne daß Oxydation eintritt, besteht aus Nickel mit 5% Tantal. **(R. E. Search, Zentralbl. 1920, IV, 179.)**

Legiert man Nickel mit einer geringen Menge Platin, so verliert es seine Oxydierbarkeit und wird von Essigsäure nicht angegriffen. Zur Herstellung der Legierung schmilzt man ohne Flußmittel, z. B. 100 Tl. Nickel, 1 Tl. Platin und 10 Tl. Zinn. Auch Aluminiumbronze, die eine gewisse Menge Platin enthält, oder eine Legierung aus 120 Tl. Messing, 60 Tl. Nickel und 5—10 Tl. Platin sind unoxydierbar. **(D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 7.)**

Über die äußerst harten und festen, durch Zusammenschmelzen von Nickel mit Silicium im elektrischen Ofen erhaltenen Nickelsilicide, die wegen ihrer Schmiedbarkeit technisches Interesse erlangen dürften, berichten **W. Gürtler** und **G. Tammann** in **Zeitschr. f. anorg. Chem. 1906, 93.**

Unter den Nickel-Antimonlegierungen ist NiSb kupferrot, sehr hart und spröde, löst sich leicht in Salpetersäure, ist widerstandsfähig gegen Salzsäure, Schwefelsäure und starke Basen. Die Verbindung Ni_5Sb ist noch härter, jedoch weniger spröde, zeigt feinkörnigen Bruch von der Farbe des Gußeisens und wird von Salpetersäure weniger leicht angegriffen als die genannte Legierung. Die Legierungen von mehr als 57% Nickelgehalt sind magnetisierbar, doch verschwindet diese Eigenschaft des reinen Nickels bei 330°. Eingehende Mitteilungen über die Theorie dieser Legierungen des Nickels und Antimons bringt **A. Glossen** in **Zeitschr. f. anorg. Chem. 1906, 58.**

Über zinkhaltiges Nickel siehe die Angaben von **Fleitmann** in **Patentbl. 1880, 207.**

Eine Metallegierung, die sich zum Ausgießen von Gefäßen eignet, die mit Säuren in Berührung kommen, besteht nach **D. R. P. 190 234** aus einer Mischung von 49$^1/_2$ Tl. Nickel, 49$^1/_2$ Tl. Aluminium und 1 Tl. Phosphor.

Zur Herstellung blasenfreier, sehr dehnbarer Gußstücke verarbeitet man Nickel mit mindestens 2% Magnesium. Man erreicht den angestrebten Zweck schon mit weniger als 0,05% Magnesium, wenn man für völlige Abwesenheit von Kohle sorgt. Man leitet zu diesem Zweck Luft in die Metallschmelze oder setzt ein Metalloxyd zu oder drückt Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff oder ein anderes reduzierendes Gas ein. **(D. R. P. 28 460.)**

194. Vorwiegend Kobalt enthaltende Legierungen.

Stellit ist eine Kobalt-Chromlegierung, deren Farbe zwischen jener des Stahls und Silbers liegt, die bei Temperaturen unter Rotglut widerstandsfähig gegen Oxydation ist, sich durch Dehnbarkeit und Elastizität und bei einem Gehalt von mehr als 10% Chrom durch besondere Härte auszeichnet, so daß sie sich zur Herstellung von Werkzeugen zur Bearbeitung von Stahl und Eisen eignet. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 150.)**

Die Härte der Stellitlegierungen aus Kobalt und Chrom läßt sich noch wesentlich steigern, wenn man ihnen Wolfram und Molybdän beilegiert. Diese Kompositionen, die aus einer Chrom-Kobaltgrundmasse bestehen, in der Mikrokrystalle der Doppelcarbide von Chrom und Wolfram bzw. Molybdän eingelagert sind, schmelzen niedriger als die Stellitlegierungen und lassen sich demnach auch leichter gießen; ihre Härte wird durch langes Glühen nicht beeinflußt,

sie nehmen auch beim mehrtägigen Tempern bei 1000° keinen Kohlenstoff auf, laufen, ohne sich stärker zu oxydieren, beim Erhitzen nur dunkelblau an und werden durch organische Säuren, auch Phosphorsäure, antiseptische Lösungen, Alkalien und neutrale Salzlösungen nicht angegriffen. Sie zeigen die Elastizität nahezu wie Stahl, so daß sie für chirurgische Instrumente besonders geeignet sind. (**E. Haynes,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 431.**)

Eine sehr harte, jedoch bequem verarbeitbare Legierung besteht aus 90% Kobalt, 18% Chrom 6,3% Wolfram und Calciumsilicid. Die Härte der Legierung nimmt mit der Wolframmenge zu, doch ist ein Gemenge mit 10% Wolfram noch leicht schmiedbar und eignet sich ausgezeichnet für Meißel und andere Werkzeuge. Farbe und Glanz der so, z. B. auch mit 15% Molybdän, erhaltenen Legierungen ist nach dem Polieren prächtig und die Oberfläche der Platten scheint atmosphärischen Einflüssen ebenso gut zu widerstehen wie die Binärlegierungen von Kobalt und Chrom. (**E. Haynes,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1913, I, 357.**)

Nach demselben Autor, Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 592, 612; 1911, 128; Ztg. 1912, 1138,** ist die Legierung von 50 Tl. Kobalt und 50 Tl. Chrom brüchig; während jene aus 75 Tl. Kobalt und 25 Tl. Chrom sich ohne Risse zu bekommen aushämmern und bearbeiten läßt. Ein sehr zäher Guß entsteht durch Beimengung kleiner Mengen Titan. Der Zusatz von 10% Wolfram verändert eine Chrom-Kobaltlegierung, was die Schmiedbarkeit betrifft, in keiner Weise, 25% Wolfram geben ein vorzügliches Bohrermaterial, 40% Wolfram führen zu Werkzeugen, mit denen man Stahl und Eisen besser bearbeiten kann als mit dem Stahlbohrer. Ähnliche harte Legierungen entstehen bei Ersatz des Wolframs durch Molybdän oder bei Zusatz von Bor, Kohlenstoff oder Silicium.

Maschinenteile, die bei hoher Temperatur stark beansprucht werden, fertigt man nach **D. R. P. 270 750** aus einer Legierung von 80—67% Kobalt und 20—33% Chrom.

Nach **A. P. 873 745** wird eine Legierung für Messer, Gewichte, ärztliche Instrumente u. dgl., die hohen dauernden Glanz und die Härte von weichem Stahl besitzt, hergestellt aus 10—60% Chrom und 90—40% Kobalt. Nach **A. P. 873 746** kann für gewisse Zwecke das Kobalt durch Nickel ersetzt werden.

Die Herstellung von Legierungen z. B. aus 65% Kobalt, 2—5% Kohlenstoff und dem Rest auf 100 Chrom und Wolfram ist in **A. P. 1 376 056** beschrieben.

Als besonders widerstandsfähig gegen Salpetersäure jeder Konzentration erweist sich eine Legierung von 40% Kobalt und 60% Zinn, die durch weiteres Legieren mit 80% Kupfer oder so, daß das Verhältnis von Kobalt zu Zinn wie 4 : 6 stets erhalten bleibt, schön goldgelbe Kompositionen ergibt, die mechanisch gut bearbeitbar sind und ihre Beständigkeit gegen verdünnte Salpetersäure behalten. (**O. Barth, Metallurgie 9, 261.**)

Kobalt und Wismut verbinden sich nicht zu einer Legierung, sondern die geschmolzenen Mischungen zeigen die Neigung, sich beim Erstarren in eine obere kobalt- und eine untere wismutreiche Schicht zu trennen. (**F. Ducelliez,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 845.**)

Legierungen von Mangan mit Kobalt beschreibt **K. Hiege** in **Z. f. anorg. Chem. 83, 253.**

Eine mechanisch gut bearbeitbare, auch gegen stark verdünnte Salpetersäure bei Abwesenheit von Kochsalz beständige Legierung besteht nach **D. R. P. 256 123** aus 50—60% Kobalt, 0,4 bis höchstens 1% Silber und nach dem Zusatzpatent unter 15% des Gewichtes der Gesamtlegierung an Kupfer. (**D. R. P. 257 380.**)

Legierungen von Molybdän mit Kobalt beschreiben **U. Raydt** und **G. Tammann** in **Z. f. anorg. Chem. 83, 246.**

Kupfer.

Allgemeines und Trockengewinnung.

195. Literatur, Geschichte, Vorkommen.

Deutschl. Kupfererz $^{1}/_{2}$ 1914 E: 153633; A: 71 220 dz.
Deutschl. Kupfer und -legierungen $^{1}/_{2}$ 1914 E: 1 308 980; A: 549 540 dz.

Fleck, A., Geschichte des Kupfers, Gewinnung und Verarbeitung. 1908. — Reinhardt, E., Die Kupferversorgung Deutschlands. 1913. — Werner, F., Abriß der neuesten Wirtschaftsgeschichte des Kupfers. München und Leipzig 1920.

Chem.-Ztg. 1921 bringt Angaben über Kupfererzeugung, -vorräte und -verbrauch U.-S.-Amerikas, **S. 1259;** über Kupferbergbau in Canada, **S. 1212;** über Vorkommen in Westaustralien, **S. 331.** In gleicher Zeitschrift, Jahrg. **1922,** sind Berichte über Kupferweltproduktion 1910—1920, **S. 236;** über Erzeugung U.-S.-Amerikas 1913—1921, **S. 236, 95, 227;** über Kupfererze in Schweden, **S. 425;** über Lager in Chile, **S. 616,** und Kupfereinfuhr Frankreichs 1921, **S. 622.**

Das Kupfer gehört neben Eisen, Gold usw. zu den Metallen, die der Menschheit zu allererst bekannt waren. Es wurde nicht nur allein, sondern vor allem in Form von Legierungen, Bronzen verarbeitet. Von den Babyloniern und Assyrern haben sich kupferne Schalen, Nägel, Spangen,

Waffen, Bronzestatuetten usw. erhalten; die Ägypter betrieben Kupferbergwerke, so z. B. auf der Sinaihalbinsel, und fertigten aus Bronze Statuetten, Amulette u. dgl. Ausgedehnten Handel mit Kupfer und Bronze trieben die Phönizier, auch waren sie Meister im Gießen. In der Bibel wird die Bronze des öfteren als „Erz" erwähnt. Die Griechen verwenden hauptsächlich Kupfer, weniger Bronze, und zwar zu Waffen, Panzern, Statuen, Münzen usw. Die ältesten römischen Bronzefiguren (die Wölfin auf dem Kapitol z. B.) sind etruskische Arbeiten. Die Römer benutzten auch Messing und Kupferverbindungen zum Färben der Gläser, Erze erhielten sie zum größten Teil aus Spanien. Die Germanen lernten das Kupfer erst spät kennen, wohl erst durch die Römer. Seit 860 n. Chr. finden sich Angaben über Kupferbergbau bei Goslar, in Sachsen, seit ca. 1100 wurde in Schlesien, seit ca. 1200 bei Mansfeld Kupfererz gebrochen. Aus dem Mittelalter stammen auch die Bergwerke in Hessen und Westfalen. Seit alters wurde in Ungarn Kupfer gefunden. Aus Schweden stammen die ersten Berichte von 1347. In Rußland ist der Kupferabbau, der schon in alten Zeiten betrieben wurde, erst Anfang des 19. Jahrhunderts zur Blüte gekommen, ebenso in Amerika, dessen Kupferreichtum, wie auch der von Australien, seit etwa 1840 ausgebeutet wird.

Vgl. auch die urgeschichtlich-etymologische Studie über das Messing von **P. Diergart** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1297.**

Die Hauptfundorte für Kupfer sind der Ural, der Kaukasus, Sibirien, Nordamerika, Australien, Südafrika, Anden von Südamerika, Europa, Indien.

Kupfererze finden sich in den älteren Gebirgsformationen vom krystallinischen Schiefer bis zum Buntsandstein.

Gediegenes Kupfer tritt in größerer Menge auf, häufig krystallisiert, moos- und baumförmig und in Klumpen, vor allem in Nordamerika, in Neu-Mexiko, Chile, Südaustralien, Sibirien.

Oxydisch erscheint Kupfer als:

Rotkupfererz, das Oxydul oder Cuprooxyd Cu_2O mit 88,8% Kupfer, in Neu-Mexiko, Arizona, Südaustralien, im Ural.

Tenorit: Oxyd oder Cuprioxyd, CuO.

Mit Schwefel findet sich Kupfer als Kupferkies oder Chalkopyrit, im Cuproferrisulfid $Cu_2S + Fe_2S_3$ mit 34,57% Kupfer; aus diesem Erz wird das meiste Metall gewonnen; findet sich im Harz, im Erzgebirge, in Norwegen, Schweden, Spanien, im Ural, in Nordamerika.

Kupferglanz oder Cuprosulfid Cu_2S mit 79,85% Kupfer kommt vor in Nordamerika, Chile, Rußland, Südaustralien, England.

Buntkupfererz, ein Kupfer-Eisensulfid mit 40—70% Kupfer in Mansfeld, England, Montana.

Fahlerze, Schwefelverbindungen mit zahlreichen Metallen, wie Kupfer, Silber, Eisen, Zink, Quecksilber neben Arsen und Antimon, enthalten zwischen 15 und 48% Kupfer; finden sich in Deutschland, Ungarn, Tirol, Kolorado.

Als Carbonat bildet Kupfer:

Malachit, ein basisches Carbonat von der Formel $CuCO_3 + Cu(OH)_2$, das vor allem im Ural, aber auch in Chile und Südaustralien vorkommt und 71,95% Kupfer enthält.

Kupferlasur ist ein basisches Carbonat nach der Formel $2\,CuCO_3 + Cu(OH)_2$ mit 69,21% Kupfer in Pennsylvanien und Südaustralien.

Deutschland besitzt übrigens außerordentlich viel Kupfer, allerdings nicht in Form reicher Erze, sondern in geringen Mengen weit verbreitet, besonders in den kupferführenden Melaphyren und Porphyren des Nahegebietes und der Rheinpfalz, so daß bei entsprechender Ausarbeitung geeigneter Verfahren von einer Kupfernot nicht die Rede sein kann. **(R. Rosenthal, Autotechn. 9, Nr. 6, 12.)**

196. Eigenschaften, Verwendung, Statistik.

Kupfer, Cuprum, Cu, hat das Atomgewicht 63, 6, das spez. Gewicht 8,9 und schmilzt bei etwa 1050°. Es zeigt hellrote Farbe, große Härte und Festigkeit und ist sehr dehnbar; es läßt sich zu dünnen Drähten ausziehen und zu Blättchen schlagen. Nächst dem Silber ist Kupfer der beste Leiter für Wärme und Elektrizität.

An trockener Luft ist Kupfer beständig, an feuchter überzieht es sich mit einer grünen Schicht von basischem Cupricarbonat = edlem Grünspan, Kupferrost oder Patina $CuCO_3 + Cu(OH)_2$. Beim Erhitzen an der Luft bildet das Metall schwarzes Cuprioxyd oder Kupferhammerschlag CuO.

In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist Kupfer unlöslich; in heißer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd; in verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht unter Stickoxydentwicklung. In Ammoniakwasser wird es bei Luftzutritt zu Kupferoxydammoniak mit blauer Farbe gelöst. Aus den Lösungen seiner Salze wird Kupfer von Eisen, Zink, Magnesium und Phosphor ausgefällt.

Kupfer wird sehr viel zu Gebrauchsgegenständen verarbeitet, da seine Festigkeit, die zwar der des Eisens nachsteht, gegenüber anderen Metallen doch sehr bedeutend ist; seine Zähigkeit und Geschmeidigkeit übertrifft sogar jene des Eisens. Da Kupfer billiger als Silber ist, wird es vorwiegend zu Herstellung von Kochgeschirren und elektrischen Leitungsdrähten verwandt. Wegen seiner Widerstandskraft gegen chemische Einflüsse und wegen seines schönen Äußeren wird es zu Hausgeräten und Schmuck, zu Apparaten, als Dachbelag und für Schiffsbeschläge, zu Gravier-

platten usw. verwendet. Kupfer ist das Hauptmaterial der Galvanoplastik und dient vielfach als Überzug für andere Metalle. Beim Gießen bereitet das reine Metall Schwierigkeiten, es wird blasig, da es beim Schmelzen Sauerstoff aufnimmt. Gußfähig und auch härter und daher widerstandsfähiger gegen mechanische Einflüsse sind seine Legierungen.

Kupferproduktion der Welt in Tonnen, jährlich, nach **J. H. Vogt:**

17. Jahrhundert	6 000—7 000
1700—1730	9 000
1740—1750	11 000
1850	57 500
1875	125 000
1900	490 000
1901	520 000
1902	558 000

Kupfer-Weltproduktion 1910—1920 (in 1000 metr.-t).

	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
England	71,0	52,2	51,6	46,6	50,1	36,9	32,7	19,2	26,0
Deutschland	37,5	49,5	46,1	59,0	79,8	74,0	73,0	17,0	20,5
Spanien	17,4	23,6	15,3	22,6	19,3	20,0	20,1	10,6	9,8
Frankreich	12,9	11,9	10,1	1,0	1,3	1,0	0,5	0,9	0,9
Serbien	5,1	6,4	—	—	—	—	—	1,2	2,4
Österreich	2,3	4,1	4,1	6,4	7,4	4,5	3,5	0,6	1,6
Italien	1,8	2,1	1,8	1,8	1,9	1,3	1,5	1,2	1,0
Übriges Europa	7,7	16,0	17,2	15,3	10,6	19,3	13,0	10,4	9,9
Asien (Japan)	50,1	77,2	70,0	75,0	100,0	108,0	92,0	83,2	66,0
Afrika (geschätzt)	1,0	7,5	12,0	14,0	25,0	29,7	20,2	23,0	18,9
Ver. St. v. Amerika	525,0	600,6	566,2	680,2	951,2	932,5	935,5	640,6	601,0
Übriges Amerika	102,8	110,1	95,5	111,6	134,6	189,4	235,5	153,2	162,0
Australien	37,9	41,8	33,8	32,5	35,0	38,1	33,8	16,4	24,5
Weltproduktion	895,1	1031,9	955,9	1091,9	1437,3	1468,2	1471,3	977,5	944,5

Kupfer-Weltverbrauch 1910—1920 (in 1000 metr.-t).

	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
Deutschland	212,5	259,3	160,0	80,0	85,0	80,0	80,0	24,0	73,7
England	146,0	140,4	167,0	219,1	153,0	171,5	234,5	98,1	106,7
Frankreich	85,7	103,6	83,7	115,8	151,7	188,4	148,0	55,3	67,7
Österreich	33,5	39,2	33,5	13,4	15,4	13,3	5,9	4,0	5,6
Italien	22,6	30,9	23,8	52,7	58,7	74,3	63,7	70,0	14,7
Belgien	13,0	15,0	10,0	—	—	—	—	9,0	7,1
Übriges Europa	10,4	13,3	22,4	30,7	35,8	36,4	27,6	30,5	35,9
Japan	—	—	—	—	—	—	—	91,7	83,8
Übriges Asien								10,2	8,9
Australien (Übriges Asien, Australien, Afrika zusammen 1910—1918)	20,7	50,3	42,3	9,8	35,1	62,4	66,5	8,0	8,0
Afrika								9,2	8,0
Ver. St. v. Amerika	330,2	322,18	294,3	497,1	706,3	600,5	757,2	371,8	496,2
Übriges Amerika	17,6	22,0	30,8	34,3	22,5	52,3	83,6	46,8	47,7
Rußland	28,6	40,2	45,0	68,3	86,5	59,1	10,0	—	—
Holland	1,0	1,0	1,5	1,0	2,5	3,0	2,0	—	—
Weltverbrauch	921,8	1038,0	914,3	1122,2	1352,5	1341,2	1479,0	828,6	964,0

Kupferproduktion der stärksten Gruben in metrischen Tonnen (Mertons Ber. u. Min. Industry):

	1894	1901
Anaconda, Montana	42 410	45 832
Rio Tinto, Spanien	33 000	35 916
Calumet und Hecla, Michigan	27 700	37 134
Boleo, Mexiko	10 400	10 956
Boston und Montana und Butta Boston	26 000	26 112
Mansfeld, Deutschland	14 990	19 082
Tharsis, Spanien	11 000	7 546
Copper Queen, Arizona	5 700	17 902
Tamarak, Michigan	6 900	8 100
Cape Co., Kapkolonie	5 200	4 064
Quincy, Michigan	?	9 243

Deutschland führte 1912 200 608 t Rohkupfer ein, 7673 t aus, führte weiter 103 130 t Kupferfabrikate aus, verbrauchte 257 484 t und gewann im eigenen Lande 43 500 t. Der Verbrauch verteilte sich ebenfalls 1912 wie folgt: Elektrizitätswerke 119 000 t, Kupferwerke 46 000 t, Messingwerke 62 000 t, chemische und Vitriolfabriken 3000 t, Schiffswerften, Eisenbahnen, Gießereien usw. 27 000 t. **(Stahl u. Eisen 33, 757.)**

Kupfer.

Nach **Chem.-Ztg. 1921, 236** gibt die Statistik der Kupfergewinnung und -verbrauchs für Amerika folgendes Bild:

Gewinnurg und Verbrauch der Vereinigten Staaten (in t).

	Produktion	Ausfuhr	Inlandsverbrauch
1913	732 500	385 000	347 500
1914	696 000	415 000	281 000
1915	741 000	269 000	472 000
1916	1 024 000	377 000	647 000
1917	1 104 000	507 000	597 000
1918	1 115 000	295 000	820 000
1919	819 000	250 000	569 000

Die Erzeugung von elektrolytischem Kupfer ist in den Vereinigten Staaten von 252 Millionen Pfund im Jahre 1896 auf 1578 Millionen im Jahre 1914 gestiegen.

Im Jahre 1916 wurden insgesamt 1,4 Millionen t Kupfer erzeugt, darunter 880 000 t in den Vereinigten Staaten. Die Vereinigten Staaten sind dennoch an der Weltproduktion mit über 50% beteiligt, von denen die Hälfte im Lande verbraucht wird, und zwar zu 60—70% allein für elektrische Zwecke.

197. Allgemeines über Kupfergewinnung. — Rohkupferherstellung.

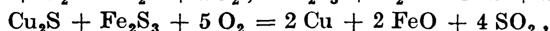
Günther, Die Gewinnung des Kupfers. 1903. — Borchers, W., Metallhüttenbetriebe. Bd. I: Das Kupfer. 1915. — Mayer, F., Das Bessemern von Kupferstein. Freiberg 1906.

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1971** bespricht **A. Rzehulka** die Bewertung der Kupfererze (siehe auch ebd. **S. 481**) und die verschiedenen Ofenprozesse; die Arbeit ermöglicht eine rasche Orientierung über die hauptsächlichsten Verfahren der Schachtofen-, Flammofen und Konvertermethoden zur Kupfergewinnung.

Über kleine Kupferschmelzanlagen mit elektrischer oder Wasserkraft zur Erzielung einer täglichen Leistung von 30—200 t in entsprechenden Öfen siehe **C. C. Christensen, Eng. Min. Journ. 99, 225.**

Oxydische Kupfererze, Carbonate und Silicate könnten direkt auf Rohkupfer geschmolzen werden, doch setzt man sie meist den kiesigen Kupfererzen (zur Vereinfachung der vorbereitenden Röst- und Schmelzprozesse) als Zuschläge zu. Die meisten Kupfererze enthalten jedoch Schwefel, andere Metalle und Metalloide. Von den Begleitstoffen sind Quarz und Silicate nützlich, Kalk- und Bitterspat wirken ebenso wie Spateisenstein und Schwerspat unter Umständen schädlich, Arsen, Antimon, Zink, Eisen, Zinn und Blei erschweren die Kupfergewinnung, da sie nur teilweise flüchtig sind und nur teilweise in Schlacke gehen; sie verunreinigen daher das Rohkupfer ebenso wie die Oxyde des Bleies und erschweren seine Raffination.

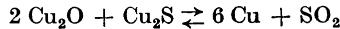
Der Darstellungsprozeß des Kupfers aus seinen schwefelhaltigen Erzen war schon seit langem folgender: Die zerkleinerten Erze werden zur Entfernung der überschüssigen, verbrennbaren oder flüchtigen Bestandteile in Öfen, Haufen oder Stadeln oxydierend geröstet, wobei ein Teil des Schwefels als SO_2 entweicht und ein Teil des CuS in Cu_2S und CuO übergeht. Dann werden die Erze mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen, in Schachtöfen mit Kohle oder in Flammöfen mit Sulfiden, reduzierend geschmolzen. Bei der Aufarbeitung armer sulfidischer Kupfererze ist durch die Fortschritte der letzten Jahre der Schachtofen nahezu überflüssig geworden und man arbeitet fast ausschließlich mit basisch ausgekleideten Konvertern bzw. für die Röstarbeit mit Flammöfen. Dabei bilden metallische Bestandteile, vor allem das Eisen, Silicate und gehen in die Schlacke, während das Kupfer kein Silicat bildet (s. u.). Dieser Schmelzprozeß wird wiederholt, bis der entstehende „Kupferstein" möglichst eisenfrei ist. Der Kupferstein wird nun geröstet und geglüht, wobei Kupfersulfid und -oxyd aufeinander einwirken: $CuS + 2\,CuO = 3\,Cu + SO_2$ und es entsteht „Schwarzkupfer". Dieses wird durch verschiedene Raffinationsverfahren gereinigt und auf „Garkupfer", meist mit Kohle, verschmolzen. Die hauptsächlichsten chemischen Reaktionen bei dem Prozeß sind folgende:


$$2\,CuS + O_2 = Cu_2S + SO_2\,, \quad Fe_2S_3 + O_2 = 2\,FeS + SO_2\,,$$

$$Cu_2S + Fe_2S_3 + 5\,O_2 = 2\,Cu + 2\,FeO + 4\,SO_2\,,$$

$$2\,CuO + CuS = 2\,Cu + SO_2\,, \quad 2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2\,.$$

Das Reaktionsschmelzen definieren **R. Schenck** und **F. Hempelmann** als die Umsetzung zwischen gelöstem Kupferoxydul und Kupfersulfür bei gleichzeitiger Anwesenheit der beiden flüssigen Mischungsphasen von Metall und Sulfür. Ein Gegenstück ist die Oxydationsschmelze,

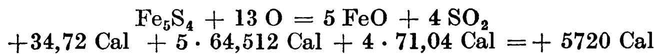
die als Umsetzung zwischen gelöstem Oxydul und Sulfür bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem Oxydul und metallischen kleinen Sulfidmengen aufgefaßt werden kann. Die Reaktion



$$2\,Cu_2O + Cu_2S \rightleftarrows 6\,Cu + SO_2$$

ist jedenfalls von größter Bedeutung für die Metallurgie des Kupfers, und zwar nicht nur bei der Reaktionsschmelze, die zum Schwarzkupfer führt, sondern auch bei der Kupferbessemerei. **(Metall u. Erz 10, 283.)**

In Deutschland wurde das Schmelzen im Hochofen ausgeführt, während man in England fast nur mit dem Flammofen arbeitete. Der Hochofenprozeß wurde nun in Amerika als Pyritschmelzverfahren sehr praktisch ausgebildet. Erfunden wurde diese Arbeitsart 1878 von dem Engländer **John Hollway,** und benutzt wird sie hauptsächlich in Nordamerika, in Tasmanien (Mount Lyell) und Neufundland (Tilt Cove). Im Schachtofen mit rechteckigem oder elliptischem Querschnitt werden schwefelkiesreiche, edelmetallhaltige Kupfererze ohne vorherige Röstung auf Kupferstein, der die Edelmetalle enthält, verschmolzen. Das Pyritschmelzen **[12]** ist ein reiner kontinuierlicher Oxydationsprozeß, bei dem Schwefel und Eisen und nur 3% Koks als Brennstoffe dienen. Die Wärme wird zum größeren Teil nicht durch die Verbrennung des Schwefels aus dem Pyrit, sondern durch die Oxydation des Eisens erzeugt. FeS wird durch Sublimation über Stufen wie Fe_8S_9 und Fe_7S_8 zu Fe_5S_4 entschwefelt, das dann nach der Gleichung



$$Fe_5S_4 + 13\,O = 5\,FeO + 4\,SO_2$$
$$+34{,}72\ \text{Cal} \ + 5 \cdot 64{,}512\ \text{Cal} + 4 \cdot 71{,}04\ \text{Cal} = + \ 5720\ \text{Cal}$$

verbrennt.

In **Metall u. Erz 10, 863** bespricht **C. Offerhaus** die Copperhill-Praxis im Verschmelzen von Kupfererzen nach dem Pyritverfahren. Das alte, gewöhnliche Schachtofenverfahren zum Verschmelzen gewöhnlicher Stückerze verwendet Koks, das reine Pyritverfahren für massive Sulfiderze Eisensulfid und das Semipyritverfahren Koks und Sulfid als Brennmaterial. Die letztere Methode wird bei allen trockenen, das heißt bleifreien, gold- und silberhaltigen, kieselsauren Erzen verwendet, die oft so wenig Sulfid enthalten, daß man ihnen noch welches zuführen muß. Über die Durchführung des Prozesses, die Anlagen, Öfen und ihre Leistungsfähigkeit siehe das Original.

Das Eisenoxyd bildet mit der Kieselsäure, die als Zuschlag beigegeben ist, Silicat und geht in die Schlacke. Zink, Blei, Arsen, Antimon verflüchtigen sich durch das Verblasen im Pyritofen, dabei braucht der Wind nicht erwärmt zu sein, weil schon eine sehr hohe Verbrennungstemperatur im Ofen herrscht. Gold und Silber gehen in den Kupferstein über. Ebenfalls ohne Brennmaterial arbeitet der Knudsenofen, nur zur Einleitung des Prozesses wird etwas Koks gebraucht. Es wird kupferhaltiger Pyrit mit Hilfe der Verbrennungswärme von Eisen und Schwefel in diskontinuierlichem Prozeß in einem Konverter mit Futter aus Magnesitsteinen geschmolzen. Dieser Ofen eignet sich sehr gut zur Verhüttung nickelhaltiger Magnetkiese und zinkblendehaltiger Kupfererze. Beim Finkprozeß, der ebenfalls ohne äußere Wärmezufuhr verläuft, wird die Diskontinuität durch die Anwendung eines Doppelofens mit zwei Konvertern aufgehoben.

Die Flammofenschmelzung wird hauptsächlich in England betrieben. Sie eignet sich besonders für oxydische und carbonatische Erze, für Schlämme, feinkörniges Erzmaterial und Konzentrate. Die Flammöfen werden mit Steinkohle, Koks und wohl auch Gas geheizt. Das Erz wird im Ofen geröstet und dann zu Kupferstein geschmolzen; dieser wird wieder im Flammofen mehrmals geröstet und zu Schwarzkupfer verarbeitet. Um den Kupferstein, der ca. 30—50% Cu enthält, auf einen Konzentrationsstein mit ca. 60—75% Kupfer und ein Roh- oder Schwarzkupfer bis ca. 95% zu verarbeiten, röstet und schmilzt man es mehrmals in Flammöfen, bei deren Konstruktion man namentlich darauf bedacht war, daß man die Röstgase zur Herstellung von Schwefelsäure benutzen und den Ofen ohne äußere Wärmezufuhr heizen kann.

Neue Ofentypen im Kupferhüttenbetriebe beschreibt **E. H. Steck** in **Metall u. Erz 10, 929.**

Eine weitere Schilderung der Ofen- und Konverterkonstruktionen zur Ausführung der verschiedenen Kupferschmelzen bringt **D. Neumann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2069.**

Ein sehr reines Rohkupfer erhält man aus dem Kupferstein durch den Bessemerprozeß. Vgl. F. Mayer, Das Bessemern von Kupferstein. Freiberg 1906.

Der flüssige, aus dem Hoch- oder Flammofen abgestochene Stein wird in den Konvertern, die nicht mehr birnen-, sondern trommelförmig und zur Verschlackung des Eisens mit stark quarzhaltigem Futter versehen sind, verblasen. Auch Konverter mit basischem Futter aus Magnesitziegeln werden verwendet. Es wird dann der Quarz dem Röstgut beigesetzt. Dieser basische Prozeß eignet sich auch für kupferarme und stark bleihaltige Steine. Beim Bessemerkupferprozeß werden Zink, Antimon, Arsen, Silber usw. oxydiert und verflüchtigt, Wismut, Blei, Eisen usw. gehen in die Schlacke. Die restlose Ausbeutung der verflüchtigten Metalle durch Filter ist noch nicht völlig ausgearbeitet. Es wird rasch und billig ein sehr gutes Rohkupfer erzeugt, aus dem Wismut, Arsen und Blei am intensivsten entfernt sind.

Die Anwendung des elektrischen Ofens bei der Kupfergewinnung ist in erster Linie abhängig von der Kalkulation der Kosten an Koks bzw. elektrischer Kraft, da der Kohlenverbrauch bei der üblichen Art der Kupferdarstellung keine wichtige Rolle spielt. **(D. A. Lyon und R. N. Keeney in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1913, I, 306.)**

Über das elektrische Verschmelzen von Kupfererzen, die neben 8,20% Kupfer 54,80% Kieselsäure enthielten, durch Totrösten des elektrisch erschmolzenen Steines, folgendes elektrisches

Verschmelzen dieses Röstgutes mit annähernd derselben Menge Roherz, wie es elektrisch auf Stein geschmolzen wurde, und schließlich Raffination des Rohkupfers siehe **W. Borchers, Metallurgie 1910, 99.** Vgl. die Arbeit von **G. V. Rauschenplat,** ebd. S. 151.

Über Neuerungen in der Elektrometallurgie des Kupfers unterrichtet eine Arbeit von **F. Peters in Glückauf 51, 797 ff.**

198. Kupferraffinierung. — Verarbeitung geringwertiger Erze und Abbrände.

Angaben über Entwurf und Bau einer Kupferraffinerie von **L. Addicks** finden sich in **Chem. Met. Eng. 1920, 193.**

Die Raffination des Schwarzkupfers wurde früher durch oxydierendes Schmelzen in Flammöfen vorgenommen, wobei sich die beigemengten Metalle früher oxydieren als das Kupfer. Man unterscheidet dabei folgende Prozesse: das Einschmelzen, das Verblasen, das Braten ($2\,CuO + CuS = 3\,Cu + SO_2$), das Dichtpolen, dabei wird aus frischem Holz im Metallbad Wasserdampf entwickelt, um SO_2 auszutreiben, und das Zähpolen unter einer Anthrazit- oder Holzkohlendecke.

Das Silber entfernte man bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts durch Saigerung aus den Kupfererzen, indem man das Kupfer mit Blei zusammenschmolz und das silberhaltige Blei aussaigern ließ. In späterer Zeit amalgamierte man das Silber. In neuester Zeit führt man die Raffination des Schwarzkupfers auf elektrolytischem Wege aus. Dabei entsteht ein sehr reines Kupfer, wie es hauptsächlich für elektrische Zwecke nötig ist, und das Silber und Gold des Kupfersteins sowie ein großer Teil der anderen Metalle gehen nicht verloren, sondern können neben dem Kupfer gewonnen werden. So wurden um 1903 in Nordamerika im Jahre ca. 253 000 t Kupfer mit 839 700 kg Silber und 10 760 kg Gold elektrolytisch gewonnen (Titus Ulke, Elektrolytische Raffination des Kupfers. 1904). Von der gesamten amerikanischen Kupferproduktion werden über 80%, von der Produktion der Welt ca. 70% elektrolytisch raffiniert. Die Kosten der Raffination gingen durch die Elektrolyse von 78,40 M. im Jahre 1892 auf 32 M. im Jahre 1896 herunter (Neumann, Die Metalle).

Bei der elektrolytischen Kupferraffination wird Schwarzkupfer aus den Bessemerbirnen oder Flammöfen oder auch Kupferstein in bis zu 3 cm starke Platten gegossen, als Anodenmaterial mit Kupfersulfatlösung und freier H_2SO_4, als Elektrolyt und dünnen Blechen aus Elektrolytkupfer als Kathode benützt. Geht dann der Strom durch das Bad, so scheidet sich bei richtiger Regulierung nur Kupfer an der Kathode ab, die elektropositiveren Metalle Eisen, Nickel, Kobalt, Zink gehen in Lösung. Silber, Gold und etwa vorhandenes Platin bleiben an der Anode bzw. bilden den sog. Anodenschlamm. Arsen geht als arsenige Säure in Lösung, Wismut, Zinn, Antimon als basische Salze und Blei als Sulfat sinken in den Schlamm. Ist aber der Elektrolyt zu wenig sauer oder gar neutral geworden, so geht Silber in Lösung, und Silber, Arsen und Antimon werden mit dem Kupfer zusammen an der Kathode niedergeschlagen. Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist also von großer Wichtigkeit, er soll etwa 12—20% Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$) mit 4—10% freier Säure enthalten. Das erhaltene Kupfer hat eine Reinheit von 99,86—99,94%.

Gutes Kathodenkupfer soll mindestens 99,93% Kupfer mit Wasserstoff als wesentlichste Verunreinigung und höchstens einige Tausendstel Prozent Arsen und Antimon enthalten. Ein Gehalt von 0,0013% Arsen oder 0,0071% Antimon erniedrigt die Leitfähigkeit des Kupfers schon um 1%. **(L. Addicks, Franklin Inst. 1905, 421.)**

Zur Überführung des Kathodenkupfers, in walz- u. ziehbare Form, schmilzt man es in einem Flammofen oder im elektrischen Ofen, wobei die Anwendung des letzteren von den Arbeitskosten und dem durch Verflüchtigung eintretenden Kupferverlust abhängt. Die Art der Arbeitsweise findet sich nebst näheren Angaben beschrieben von **D. A. Lyon** und **R. A. Keeney** in **Bull. Am. Min. Eng. 1914, 1791.**

Als Nebenprodukte kann man aus dem Anodenschlamm Silber, Gold, Antimon, arsenhaltiges Kupfer usw. gewinnen, aus der Lauge Nickel, Arsen usw. [212.]

Auf nassem Wege wurde Kupfer schon im Mittelalter aus kupfervitriolhaltigen Grubenwässern durch Ausfällen mit Eisen gewonnen, z. B. in Ungarn.

Das dabei erhaltene Zementkupfer enthielt ca. 15% Kupfer und wurde dem Rohstein bei der weiteren Verarbeitung beigemengt. Sehr silberhaltige Kupfererze wurden im 19. Jahrhundert nach dem **Augustinischen** Laugereiverfahren behandelt. Die Erze wurden chlorierend geröstet und dann mit konzentrierter Kochsalzlösung ausgelaugt, dabei geht Chlorsilber als Natrium-Silberchlorid in Lösung. Sehr kupferarme Erze werden mit Salzsäure oder mit Eisenchlorürlösung benetzt mehrere Monate zur Chlorierung liegen gelassen und dann mit Wasser ausgelaugt. Aus der Lauge wird dann das Kupfer mit Eisenabfällen oder, wie dies in neuerer Zeit bei der Laugerei meist geschieht, durch Elektrolyse ausgefällt. Durch das Hendersonverfahren werden die Schwefelkiesabbrände, die von der Schwefelsäurefabrikation herstammen, entkupfert. Sie werden mit Koch- oder Abraumsalz chlorierend geröstet, mit Wasser, verdünnter Salzsäure und zuletzt mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt. Aus der Lauge werden das Kupfer elektrolytisch, die Edelmetalle durch Jodkalium niedergeschlagen. Der Rückstand wird auf Eisen verarbeitet.

Seit 1890 etwa ist der Kupfergewinnungsprozeß, besonders die Raffination, ganz außerordentlich vervollkommnet worden, namentlich hinsichtlich der elektrometallurgischen Verfahren.

Über die gegenwärtigen Bestrebungen in der Metallurgie des Kupfers s. **E. P. Mathewson, Ref. i. angew. Chem. 28, 320.**

Bei der künftigen Art der Kupfergewinnung wird für den Schmelzprozeß die Elektrizität die Hauptrolle spielen und es wird nötig werden, nicht nur alle Erzbestandteile als Nebenprodukte zu gewinnen, sondern auch neben Schwefelsäure und Schwefeldioxyd den Stickstoff zu verwerten und Stickstoffverbindungen herzustellen.

Die Möglichkeit der Erzeugung bzw. Wiedergewinnung von Stickstoffprodukten bei der elektrolytischen Kupferraffination ergibt sich durch die Art der Aufarbeitung der Anodenschlämme, die man mit 50proz. Schwefelsäure und, auf den Schlamm berechnet, 10% Salpetersäure zum Sieden erhitzt und so oxydiert. Die entweichenden nitrosen Gase werden dann aufgefangen und dienen zur Wiedergewinnung eines Teiles der verbrauchten Salpetersäure. Man kann so den Kupfergehalt der Rückstände auf 1% erniedrigen und auch die anderen Metalle zum Teil in Lösung bringen. Eine genaue Beschreibung der Aufarbeitung dieser Schlämme mit Gewinnung aller Nebenprodukte bringt **L. Addicks** in **Metallurg. Chem. Eng. 1917, 169.**

Über die Aufschließung der Kupfererze mit Salpetersäure und die Aufarbeitung des entstehenden Stickoxydes siehe die Angaben von **G. C. Westby** in **Chem. Met. Eng. 1918, 290** und **[19]**, in neuerer Zeit arbeitet man in Deutschland auch nach dem Verfahren von **Pauling** der Kupferstein und Metallabfälle ebenfalls mit Salpetersäure aufschließt **[210]**.

Die Verwertung kupferarmer, kieselsäurereicher, Kalk und Magnesia enthaltender Kupfererze ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Es erscheint vorteilhaft, entweder den von **O. Witt** vorgeschlagenen Reibeprozeß durchzuführen, wodurch der Quarz recht weitgehend abgetrennt werden kann, und sodann bei vorwiegend carbonatischem Erz die Schwefelsäureextraktion zu versuchen. Noch vorteilhafter ist es, das Kupfer mit Ammoniak zu extrahieren. **(F. Freise, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes. 161, 15.)**

Nach **Norw. P. 32 415** destilliert man ein brikettiertes Gemisch von kupferhaltigen Kiesabbränden, Kohle und Kochsalz, bis die flüchtigen Verbindungen entfernt sind, trennt diese nach dem Prinzip der elektrischen Staubabscheidung und bringt die zurückgebliebenen Eisenerzbriketts in den Hochofen.

Nach den Darlegungen von **F. Caspapi** und **A. Flegel, Metall u. Erz 10, 253,** ist bei einem Erz, das 1,92% CuO auf 50,21% SiO_2 neben zahlreichen anderen wertlosen Bestandteilen enthält, das Röstreduktionsverfahren in bestimmter Modifikation mit direkt anschließender Naßaufbereitung am geeignetsten. Man erhält auf diesem Wege einen kupferreichen, kalkarmen Rückstand und kupferarme, kalkreiche Schlämme und vermag aus ersterem ein kupferoxydul- und arsenfreies, also duktiles, pochbares, recht reines Metall zu erhalten. Wo Kohle leicht zu beschaffen ist, empfiehlt sich dieser Weg, sonst sind, wenn auch mit geringerem Erfolge, die Verfahren der Wittschen Zerreibeanreicherung oder das Ammoniaklaugeverfahren anzuwenden.

Die Verhüttung armer, etwa 3proz. Kupfererze zusammen mit 3% gemahlener Kohle in einem besonderen Schachtofen ist nach einer Arbeit von **N. S. Keith** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 626** besprochen.

Nach **D. R. P. 309 160** fügt man die kupferhaltigen Schlacken oder Rückstände der Beschikkung eines Koksgaserzeugers als Flußmittel bei, wodurch die Kupferverbindungen reduziert werden und Kupfer in flüssiger Form resultiert.

Über die Verhüttung kupferhaltiger Industrieabfälle (Kehricht, Asche, Schlacken, Formsand), das Brikettieren, Verschmelzen (Hochofen) und Raffinieren (Flammofen) der Kupfer- und Messingkrätzen und die Verwendung der erhaltenen Metallprodukte nach evtl. elektrolytischer Raffination siehe **F. W. Siepke** in **Metallurgie 9, 121.**

Das metallurgische Problem der Konzentration und des Verschmelzens eines geringwertigen Kupfererzes erörtert **F. W. Traphagen** in **Metallurg. Chem. Eng. 11, 497.** — Vgl. die Aufarbeitung der Kiesabbrände zur Kupferextraktion zu Pernau in Livland nach **Metall u. Erz 12, 379.**

Über die Konzentration bolivianischer Kupfererze mit einem ursprünglichen Gehalt von 4—5% Kupfer, bei der Konzentrate von 85% Kupfergehalt und eine Summenausbeute von etwa 90% erzielt werden, wobei das erzeugte Kupfer keiner elektrolytischen Raffination bedarf, siehe **F. A. Sundt, Eng. Min. Journ. 100, 102.**

199. Rösten und Schmelzen sulfidischer Kupfererze. Zusätze.

Nach dem **Howe**schen direkten Kupferschmelzprozeß behandelt man die eisenoxydhaltigen rohen oder gerösteten Erze in einem besonderen Apparat zwecks Reduktion des Kupferoxydes bei niedriger Temperatur mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure und erhält, da das Eisenoxyd nicht reduziert wird, einen Kupferschwamm, der beim folgenden Schmelzen im Flammofen unter der das Eisen enthaltenden Schlackendecke reines Kupfer liefert.

Zur Abscheidung von Kupfer aus seiner Schwefelverbindung soll man durch das schmelzende Kupfererz Wasserdampf leiten, so daß Schwefeldioxyd abgespalten wird und neben metallischem Kupfer auch Kupferoxydul entsteht, das zum Teil durch den entstehenden Wasserstoff, zum Teil durch Polen mit Birkenholz wieder zu Metall reduziert werden soll. **(D. R. P. 38 041.)**

Zur Behandlung kupferhaltiger Schwefelkiese und zur Gewinnung nicht nur des Schwefels, sondern auch der Begleitmetalle, röstet man die Kiese an der Luft, röstet weiter den nach Freiwerden der schwefligen Säure verbliebenen zerkleinerten Rückstand mit überschüssiger Kohle

an der Luft bei voller Rotglut, röstet schließlich ein drittes Mal mit der dem Kupfergehalte entsprechenden Menge Kochsalz, ebenfalls bei Rotglut, und laugt schließlich aus. **(D. R. P. 120 277.)**

Beim Rösten sulfidischer Kupfererze entstehen hauptsächlich Kupfersulfidklumpen, die bei der nachträglich erfolgenden Auslaugung mit Eisenoxydsalzen nur schwer auflösbar sind. Man setzt daher dem zu röstenden Material vor dem Rösten geringe Mengen von Natriumsulfat zu und kann so den genannten Übelstand vermeiden. **(D. R. P. 275 204.)**

Zur Abscheidung und Trennung z. B. von Kupfer aus zusammengesetzten Schwefelerzen behandelt man das geschmolzene Erz mit der auf seinen Schwefelgehalt berechneten Menge Calciumcarbid, wobei sich metallisches Kupfer abscheidet und Kohlenstoffeisen entsteht, dessen Schmelztemperatur von jener des Kupfers genügend verschieden ist, um eine leichte Scheidung bewirken zu können. **(D. R. P. 120 969.)**

Ein Verfahren zum Schmelzen von Kupferschwefelerzen unter Zusatz von geschmolzener Kupferbessemerschlacke ist in **D. R. P. 169 344** beschrieben.

Über die Verarbeitung schwefelarsen- und antimonhaltiger Kupfererze sowie Fahlerze ohne Brennstoffzusatz, gekennzeichnet durch die Bindung des Eisenoxyduls durch die erzeugte Schlacke, siehe **A. Torkar** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1904, 175.**

Bei der Reduktion totgerösteter oder oxydischer Kupfererze setzt man der Beschickung soviel metallisches Eisen zu, das in der reduzierenden Ofenatmosphäre unverändert bis zur Schmelzzone des Ofenschachtes durchsinkt, daß das sich mit Kieselsäure verschlackende Kupferoxyd sofort zu Kupfer reduziert wird und geschmolzen abgezogen werden kann. **(D. R. P. 171 880.)**

Zur Gewinnung von Rohkupfer aus sulfidischen Erzen und kieselsäurefreien Steinen schmilzt man ohne zu rösten oxydierend im Wind unter Vermeidung von Kieselsäurezusatz, aber bei Gegenwart von soviel basischen Körpern, daß 5% des an Eisen gebundenen Schwefels zurückbleiben und eine leicht flüssige, die Verunreinigungen aufnehmende Verbindung von Eisenoxyd und Schwefeleisen entsteht. **(D. R. P. 153 820.)**

Die so erhaltene leichtflüssige Verbindung von Eisenoxyd und Schwefel eignet sich nicht nur zur Gewinnung von Rohkupfer, sondern auch zum Verschmelzen von rohen Kupfererzen, wobei man bei Anwendung eines sauer gefütterten Herdofens jene Verbindung geschmolzen, in einem Schachtofen aber am besten in Form von festen Stücken zusetzt. **(D. R. P. 161 503.)**

Zur Erzeugung von Schwarzkupfer oder reichem Kupferstein direkt aus Kupfererzen verschiedener Zusammensetzung verschmilzt man die Erze im elektrischen Ofen unter gleichzeitiger Einführung von Luft zur Oxydation des vorhandenen Eisens und Schwefels in besonderer Vorrichtung. **(A. P. 930 666.)**

Verfahren und Vorrichtungen zum Entschwefeln und Zusammensintern von metallhaltigem, pulverigem Gut durch Verblasen unter Verhinderung der Bewegung der Gutteilchen, angewandt z. B. auf sulfidische Kupfererze, sind in **D. R. P. 204 082** und **218 372** beschrieben.

Ein Verfahren des kombinierten Röstens und Steinschmelzens von Kupfererzen in feinverteiltem Zustande, bei dem das Erz mit Kohlenpulver und der zur Oxydation von Schwefel und Eisen erforderlichen Luft in einen Flammofen eingeblasen wird, ist in **A. P. 1 164 563** beschrieben.

Das elektrische Verschmelzen eines sulfidischen Kupfererzes, das neben 20,3% SiO_2, 10,1% Cu, 27,1% Fe, 9,45% Al_2O_3, 15,0% S, 0,48% Mn, Spuren von Bi, Co, Ag und Au, 9,25% As und nach 8—9stündiger Röstung nur noch 1,5% S enthielt, mit gleichzeitiger Gewinnung des Arsens, beschreibt **J. Schilowski** in **Metallurgie 8, 617.**

Ein Verfahren zur Behandlung von Metallsulfiden mit Silicium oder dessen Legierungen unter Gewinnung des Metallschwefels ist dadurch gekennzeichnet, daß Sulfide benutzt werden, die neben mit Silicium legierungsfähigen Metallen (Eisen, Nickel) auch schwer legierbare, wie Kupfer, enthalten. Man erhitzt im elektrischen Ofen solange auf 1500°, bis jene Siliciumlegierungen abgeschieden und die übrigen Metalle als Stein konzentriert sind. Das gebildete Ferrosilicium schließt nur sehr kleine Kupfermengen ein. Es geht also Eisen in ein Metallbad, der Schwefel destilliert ab und das Kupfer wird angereichert. **(D. R. P. 310 526.)**

200. Chlorierende Röstung. Chlorbehandlung der Erze.

Das Verfahren der Kochsalzröstung bzw. -laugung silberhaltiger Kupfererze zwecks Gewinnung des Silbers stammt von dem „Berggeschworenen" **Augustin,** der für die Methode 50 000 Taler erhielt. Näheres in **Dingl. Journ. 116, 147.**

Ein Verfahren zum Verschmelzen armer Kupfererze mit einem Gemisch aus Magnesiumsulfat, Kochsalz und Kohle ist in **D. R. P. 8301** beschrieben.

Zur Aufarbeitung von Kupfererzen und kupferhaltigen Abbränden vermahlt man das Material mit 10—15% Kochsalz, brennt das Gemisch, laugt mit Wasser aus, fällt Silber und Gold als Jodide und dann metallisches Kupfer mittels Eisens aus. **(D. W. Jones, Zentralbl. 1920, II, 288.)**

Zur Aufarbeitung von Edelmetalle enthaltendem Kupferstein erhitzt man das Mehl mit 1—3% Salmiak bis zur Entfernung der Ammoniakdämpfe und erhält so Gold und Silber als mit Natriumhyposulfit auslaugbare Chlorverbindungen, während Eisen und Kupfer in Bindung mit dem Schwefel verbleiben. **(D. R. P. 30 419.)**

Ein in **D. R. P. 38 072** beschriebenes ähnliches Verfahren der chlorierenden Kupferröstung kann nach **D. R. P. 40 192** durch Verarbeitung der 4—6proz. Erze nach Zusatz von 5—7% Ferri-

sulfat und Extraktion des bei der Wasserlaugung sich nicht lösenden Kupfers mittels des bei der Röstung selbst durch Absorption der entweichenden Gase gewonnenen sauren Wassers verbessert werden.

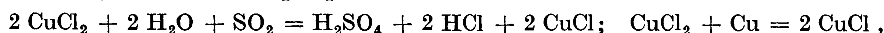
Zur Gewinnung von Kupfer soll man auch so verfahren können, daß man unter Zusatz von Salz geröstetes Schwefelkupfer mit Wasser anschlämmt, zur Lösung von Arsen und Antimon 0,1—0,15% Weinsäure zufügt und das so behandelte feuchte Oxyd mit Kohle vermengt im Flammofen zu Metall reduziert. Die Weinsäurelösung wird zur Gewinnung der Fremdmetalle und des gelösten Kupfers mit unlöslichen Anoden elektrolysiert. **(D. R. P. 58 135.)**

Zur Aufschließung besonders schwieriger Erze arbeitet man in der Weise, daß man das neben Edelmetallen z. B. 2,5—6% Kupfer enthaltende Erz durch einfaches Rösten zuerst von einem Teil des Schwefels befreit und es dann unter beschränktem Luftzutritt mit 2—3% Salpeterschmelze oder Natriumbisulfat oder 1—2% gewöhnlichem Kochsalz glüht. Bei vorherrschendem Edelmetallgehalt und Anwesenheit von wenig Kupfer röstet man das Erz einfach ebenfalls zur Gewinnung auslaugbarer Verbindungen mit 1,5—2% Salpeter und 1,5—2,5% Salz. **(D. R. P. 64 233.)**

Zur Aufarbeitung von Erzen, die Kupfer, Zink und Blei enthalten, röstet man das Material chlorierend mit Kochsalz und laugt das Röstprodukt mit Calciumchloridlösung aus, wobei Kupfer- und Zinkchlorid in Lösung gehen und vom Gips filtriert werden, während Blei in den Auslaugrückständen unlöslich zurückbleibt. Die Lösung wird zur Fällung des Kupfers als Oxydhydrat mit der berechneten Menge Zinkoxydhydrat verrührt, worauf man die zinkhaltige Flüssigkeit filtriert und aus ihr mit Kalkmilch das Zink ebenfalls als Oxydhydrat ausscheidet. Die Oxydhydrate werden wie üblich verhüttet, die Auslaugrückstände auf Blei verarbeitet. **(D. R. P. 100 242.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens behandelt man, wenn das Rohmaterial zinnhaltig war, die gewonnenen Bleiverbindungen zur Entfernung des Zinnoxydes vor der Verhüttung mit Natronlauge. **(D. R. P. 109 152.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent entchlort man das durch Kalkmilch ausgefällte chlorhaltige Zinkoxydhydrat durch Erhitzen auf Rotglut bei Zutritt von Luft, kondensiert die stark zinkhaltigen Dämpfe, die überdies Salzsäure, freies Chlor und flüchtige Chloride enthalten, und führt die Zinklösung in den Prozeß zurück. **(D. R. P. 119 985.)**

Zur Aufarbeitung kupferarmer Porphyrerze röstet man sie mit 10% Salz bei matter Rotglut und laugt sie dann acht Stunden lang mit 5proz. Salzsäure aus. Erz mit 2,34% Kupfer gibt so eine Ausbeute von 2,22%, und auch 1proz. Erze lassen sich noch mit Gewinn verwenden. Vorhandenes Silber oder Gold wird vorher in Gegenwart von Eisen- und Alkalichloriden als Chlorid extrahiert. **(A. P. 986 508.)**

Zur Gewinnung von reinem Kupfer und Blei aus armen und zusammengesetzten Erzen röstet man das Material zuerst chlorierend, reduziert die erhaltene Mischung der Chlormetalle mit Schwefeldioxyd oder mit Kupferpulver zu Chlorür:



$$2\,CuCl_2 + 2\,H_2O + SO_2 = H_2SO_4 + 2\,HCl + 2\,CuCl; \quad CuCl_2 + Cu = 2\,CuCl\,,$$

wäscht dieses, mischt es mit Holzkohlenpulver, erhitzt zum Schmelzen und leitet Wasserdampf in den Ofen, wobei nach der Gleichung



$$2\,CuCl + H_2O + C = CO + 2\,Cu + 2\,HCl$$

das Kupfer als krystallinisches Pulver abgeschieden wird. Aus den abgehenden Gasen werden Salzsäure und Kohlenoxyd in üblicher Weise gewonnen und verwendet. In ähnlicher Weise gewinnt man auch Blei aus armen Erzen. **(D. R. P. 185 530.)**

Nach **E. P. 3586/1879** erhitzt man die Blei und Zink enthaltenden Kupfererze zur Verflüchtigung ihrer Chloride im Salzsäuregasstrom und scheidet aus der wässerigen Lösung die Metalle elektrolytisch ab.

Zur Trennung des Eisens von Kupfer und Zink in Kiesabbränden behandelt man diese in wässeriger Aufschlämmung mit Chlorgas und erhält Salze, die, wie z. B. das Zinkchlorid, durch einfache Krystallisation abscheidbar sind. **(D. R. P. 307 085.)**

Zur Gewinnung des Kupfers aus Kupferkies erhitzt man diesen und leitet luftfreies Chlor bei genauer Regelung der Temperatur so über die Masse, daß das gebildete reine Kupferchlorid in der Retorte verbleibt, während Eisenchlorid und Schwefel absublimieren. Elektrolysiert man nun das Kupferchlorid, so wird wieder Chlor frei, und man erzielt einen Kreisprozeß, der in der Schrift schematisch dargestellt ist. Sind noch weitere Metalle vorhanden, so leitet man die abdampfenden Chloride durch abnehmend temperierte Vorlagen, in denen sie sich entsprechend der Verschiedenheit ihrer Flüchtigkeit ablagern. **(D. R. P. 91 002.)**

201. Kupfer-Nickelerze aufarbeiten.

Das Kupfer-Nickeltrennungsverfahren von **Hybinette** ist in **Elektrochem. Zeitschr. 1921, 61** beschrieben.

Über die chlorierende Röstung und deren Anwendung zur Trennung von Kupfer und Nickel und das Arbeiten bei Rösttemperaturen von über 650°, die für die Chloridation des Kupfers günstig sind, bei denen jedoch das Nickel weder wasserlöslich noch in größerem Maße flüchtig ist, siehe das Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 390.**

Ein Verfahren zur Trennung des Kupfers von Nickel im Stein, Nickelkupferlech oder anderen Produkten auf elektrolytischem Wege mit Anoden aus dem Kupfernickelmaterial und einer Nickel-

sulfatlösung als Elektrolyt bei nachträglicher Abscheidung des aufgenommenen Kupfers auf nickelhaltigen Metallplatten ist durch die Anwendung schwefelhaltiger Zementationsplatten gekennzeichnet, die vor ihrer Verwendung durch Anwendung von Anoden in einem elektrolytischen Bade vorbereitet worden sind. Zur Herstellung dieser Anoden, die dieselbe Zusammensetzung haben wie die in dem elektrolytischen Prozeß verwendeten Anoden, verschmilzt man Kupfernickelmaterial mit 4—8% Schwefel und führt ihn so in die Legierung ein. Nähere Angaben über die Elektrolytströmung von der Kathode durch ein Filter besonderer Anordnung zur Anode finden sich in der Schrift **D. R. P. 300 334.**

Eine ausführliche Beschreibung der Elektrolyse von Kupfer-Nickellegierungen von **B. Neumann** findet sich in **Berghütten-Ztg. 1897.**

Zur trockenen Sulfatisierung von Magnesium, Nickel und Kupfer in oxydischen, silicatischen oder carbonatischen Erzen, die auch Eisen enthalten, behandelt man das Material zwischen 500 und 1000° mit trockener schwefliger Säure und Luft, wobei zwecks getrennter Gewinnung der einzelnen Sulfate die Temperatur stufenweise nur soweit getrieben wird, daß sie unter der Zersetzungstemperatur des zu bildenden Sulfates, aber über jener der übrigen Sulfate liegt, worauf man das erhaltene Sulfat auslaugt. **(D. R. P. 130 298.)** Nach dem Zusatzpatent erhitzt man das Erz je nach seiner Beschaffenheit auf 500—1000° und leitet dann ein erwärmtes Gemisch von schwefliger Säure und Luft allein oder zur Beschleunigung der Umsetzung zugleich mit Schwefelsäureanhydrid über das Material. **(D. R. P. 138 261.)**

Zur Scheidung von Kupfer und Nickel aus einem 35—40% der beiden Metalle neben 25% Schwefel und 1/2—5% Eisen enthaltenden konzentrierten Stein laugt man das gemahlene Röstgut mit verdünnter Säure aus, die während des Prozesses die Stärke von 5—10% nicht überschreiten soll, und erhält so eine Lösung, die auf 10 Tl. Kupfer 1 Tl. Nickel enthält. Durch fraktioniertes Einkochen und Krystallisieren gewinnt man reines Kupfersulfat und eine Kupfer und Nickel zu gleichen Teilen enthaltende Mutterlauge, die zur Trockne gedampft wird. Das ausgelaugte Gut mit 55—60% Nickel und 12—18% Kupfer wird mit 60proz. Schwefelsäure in solchen Mengen, daß alles Kupfer in Kupfersulfat verwandelt wird, auf schwache Rotglut erhitzt, so daß sich die Sulfate in verschiedener Weise zersetzen, worauf man das Gut mit schwacher Schwefelsäure laugt und abermals jene Lösung mit 10 Tl. Kupfer zu 1 Tl. Nickel erhält. Nach Wiederholung des Erhitzens mit Schwefelsäure und des Auslaugens erzielt man einen Rückstand mit 70% Nickel und 3—5% Kupfer, den man mit Salz und Schwefelsäure chlorierend röstet, schwach sauer auslaugt und reines Nickeloxyd mit 0,5% Kupfer gewinnt. Die weitere Raffination erfolgt elektrolytisch. **(A. P. 805 555.)** Die Verbindung der geschilderten Prozesse zu einem einzigen Vorgang der elektrolytischen Scheidung in einem besonderen Apparat ist in **A. P. 805 969** beschrieben.

Zur Aufarbeitung eines 39% Nickel und Kupfer, 1% Eisen und Kobalt und 20% Schwefel enthaltenden Kupfernickelsteines behandelt man das vorgebrochene Gut mit heißer Schwefelsäure und erhält so neben einem Rückstand R eine Lösungsmischung von Nickel-, Kobalt- und Eisensulfaten. Aus dieser entfernt man Eisen und Kobalt durch Chlor und Alkali, filtriert und scheidet aus der Nickelsulfatlösung mit Ätznatron das Nickel als Hydrat ab. Nach der Neutralisation mit Schwefelsäure wird die erhaltene Nickelsulfatlösung elektrolysiert, wobei zur Erhaltung der Neutralität die entsprechende Menge Nickelhydrat zugesetzt wird und das Nickel an der Kathode abgeschieden. Aus dem gerösteten, mit Schwefelsäure behandelten Rückstand (R) gewinnt man die in ihm vorhandenen 9% Kupfer elektrolytisch mit untätigen Bleianoden unter Durchleitung der Röstgase durch den Elektrolyten zu dem Zwecke, die elektromotorische Kraft durch ihre depolarisierende Wirkung zu reduzieren und die zur Laugung nötige Schwefelsäuremenge zu erzeugen. Wenn der Gehalt der Lösung an Kupfer auf 0,8% gesunken ist, gehen die Laugen in den Betrieb zurück; steigt der Nickelgehalt des Elektrolyten bis auf 8%, so elektrolysiert man zur Abscheidung des Kupfers in besonderen Bottichen mit rotierenden Kathoden bis zu einem Kupfergehalt von 0,4%. **(A. P. 814 049.)**

Nach einem anderen Patent behandelt man den ebenso zusammengesetzten Stein in gemahlenem Zustande mit 100° heißer, 10proz. Salzsäure, leitet den Schwefelwasserstoff ab, scheidet aus der Nickel, Kobalt und Eisen als Chloride enthaltenden Lösung Kobalt und Eisen durch Hypochlorit ab und bringt das Kobalt als Oxyd in handelsfähige Form. Die rückbleibende konzentrierte Nickelchloridlösung wird neutral oder schwachsauer bei 65° mit unlöslichen Anoden elektrolysiert, wobei man Chlor und reines Nickel gewinnt. Der Rückstand von der Säurebehandlung mit 75% Kupfer, 5% Nickel und 20% Schwefel wird oxydierend geschmolzen, von der nickelhaltigen Schlacke befreit und elektrolytisch auf Kathodenkupfer aufgearbeitet. Die angesammelten Nickelsalze werden aus dem sauren Elektrolyten zeitweise ausgeschieden und durch fraktionierte Krystallisation vom Kupfer getrennt. Die letzten Spuren von Kupfer entfernt man durch Elektrolyse. **(A. P. 825 056.)**

Zur Verhüttung kupfer- und nickelführender Magnetkiese röstet man die Erze, laugt das Röstgut aus, verschmilzt es auf Nickelrohstein, konzentriert diesen und gewinnt so Reinnickel ebenso wie durch Zementation der Laugen das Kupfer. Jedenfalls muß bei der sulfatisierenden Röstung die Temperatur von 450—480° und ihre Steigerung während der letzten Röstperiode auf 550° möglichst genau eingehalten werden; man erhält dann bei geregelter Luftzufuhr, wenn also die Selbstüberhitzung des Materials vermieden wird, nahezu alles Kupfer als Sulfat, das Eisen als Oxyd und das Nickel größtenteils als Sulfid. **(Warlimont, Metallurgie 1909, 83 u. 127.)**

Zur Scheidung des Eisens und Nickels vom Kupfer aus kupferhaltigen, sulfidischen Erzen durch Verschmelzen mit Kalk und Kohle bringt man das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel allmählich so zur Wirkung, daß anfangs vorwiegend Eisen, dann Eisen und Nickel abgeschieden werden und in demselben Maße in einer basischen Schlacke immer mehr Calciumsulfid angesammelt wird, das die Mitfällung des Kupfers verzögert. **(D. R. P. 271 595.)**

Nach einem Steinschmelzprozeß von Kupfer-Nickel-Kobalterzen mit Gewinnung einer an den zu gewinnenden Metallen armen Schlacke. Arbeitet man bei Berechnung und Möllerung der Beschickung auf Schlacken dahin, daß man möglichst wenig Basen der Eisen-, Mangan-, Zinkoxydgruppe, dagegen vorherrschend Kalk, Magnesia und Tonerde einbringt, also Basen, die, wie festgestellt wurde, die Löslichkeit von Sulfiden vermindern. Bei Einhaltung von Silicierungsstufen zwischen Singulo- und Trisilicat können folgende Schlacken als Beispiele für Kupfer-Nickel-, Kobaltsteinschmelzen dienen:

SiO	38,23	42,00	47,00	55,20
FeO	7,00	9,60	3,00	5,80
CaO	30,00	28,30	38,00	20,60
MgO	5,00	4,30	—	1,80
Al_2O_3	14,00	13,50	11,57	16,18
Cu	0,032	0,035	0,03	0,05
Co, Ni	0,02	0,02	0,03	0,04

Es muß berücksichtigt werden, daß die Schmelztemperatur der Schlacke innerhalb der für den Schmelzprozeß zulässigen Temperaturen also zwischen 1100 und 1500° liegen muß. **(D. R. P. 266 675.)**

202. Kupferraffination, Kupferstein verblasen.

Zweck der Kupferraffination ist, ein Metall mit dem möglichst höchsten Grad von Hämmerbarkeit, Dehnbarkeit und elektrischer Leitungsfähigkeit zu erhalten.

Unter den fünf Prozessen der Schwarzkupferraffination: dem Einschmelzen, Verblasen, Braten, Dichtmachen und Zähemachen bezweckt die letztere Operation die Überführung des übergaren Kupfers in hammergares Metall, also die Reduktion des gebildeten Kupferoxyduls. Man erhält ein völlig dichtes Material durch Zusatz von Phosphorkupfer oder Mangankupfer, besonders aber durch Zusatz von Mangansilicid, das, wenn es nicht im Überschuß vorhanden ist, sehr reines Kupfer erzeugt, während sonst eine siliciumfreie Mangan-Kupferlegierung resultiert. **(F. Gloger, Metallurgie 1906, 253.)**

Man unterscheidet den gewöhnlichen bronzefarbigen harten Kupferstein mit 33—55% Kupfer, der kein sichtbares metallisches Kupfer enthält, vom sog. Blaumetall mit über 60% Kupfer und ausgeschiedenem Metall, weiter das weiße Metall mit 70—76% Kupfer und schließlich den 78—81proz. Stein, der, je nach seinem Aussehen, verschiedene Namen führt. **(A. Gibb und R. C. Philp.)**

Basisches Verschmelzen von Kupferstein. Das Erz wird mit Kalkstein als Flußmittel und Sulfiden (Pyrit, Kiese) reduzierend auf Stein verschmolzen, von dem man drei Fünftel granuliert und mit Erz, evtl. unter Zusatz von Gips oder Kalkstein verblaseröstet. Das erhaltene Gut wird mit dem Rest des Steines evtl. mit Zuschlägen im direkten Prozeß auf Garkupfer verschmolzen, das man im Vorherd fertig macht, während die abgezogenen Schlacken beim Steinschmelzen zugesetzt werden. Es hängt von der Größe der Anlage und der günstigen Anordnung der Öfen ab, ob man durch Ausnutzung des Wärmeinhaltes von Stein, Röstgut und Schlacke die Umschmelzkosten sparen kann. **(H. Styri, Metall u. Erz 10, 515; Metallurgie 9, 426.)**

Über Entfernung bzw. Verschlackung der Beimengungen des Kupfers im Kupferraffinierbetrieb berichtet **W. Stahl in Metallurgie 9, 362 u. 377.**

Ein Kupfergewinnungsverfahren, bei dem man dem Metall in einer Art Bessemerbirne die zu Boden sinkenden Verunreinigungen entzieht, bevor und bis reines Kupfer reduziert wird, ist in **D. R. P. 94 509** beschrieben.

Über die Gewinnung von Schwefelsäure beim Verblasen von Kupferstein und die Einrichtung, die zum Auffangen und Ableiten der Schwefeldioxydgase dient, siehe **D. R. P. 310 621.**

Ein Verfahren der Kupferraffination mittels kohlenstoffhaltigen Materials ist in **A. P. 1 198 434** beschrieben.

Ältere Methoden der Kupferraffination mit fester Soda, einem Gemisch von Kalkstein mit Manganoxyd, Sauerstoff oder Chlor, die man durch das geschmolzene Metall durchpreßte, oder auch durch Anwendung von Schwarzkupfer-Schmelzherden mit basischem Dolomit-, Kalkstein- und Flußspatfutter, die Arsen, Antimon und Phosphor entfernen sollten, sind in **D. R. P. 16 683,** ferner in **E. P. 2334** und **5589/1881** und von **J. Garnier** in **Compt. rend. 93, 1148** beschrieben.

Über ein Verfahren der Reinigung von Rohkupfer mit Kalkhydratpulver im Schmelzfluß siehe **D. R. P. 9265.**

Zur Raffinierung des geschmolzenen Kupfers verrührte man die Schmelze nach Angaben des **E. P. 3297/1878** mit der doppelten bis dreifachen Menge gebrannten Kalkes unter evtl. Zusatz von Eisenoxyd und schmolz im geschlossenen Ofen wiederholt unter steter Entfernung der schaumigen Schlacke, die die Fremdmetalle einschließt. Die etwa 30% Kupfer enthaltende Schlacke wurde dann durch Verschmelzen mit reduzierenden Agentien aufgearbeitet.

Zur Reinigung des Kupfers führt man in das geschmolzene Metall nach **E. P. 3958/1882** Natrium, nach **E. P. 1826/1882** mit Kohle gemischte Salze ein (Pottasche oder Soda), um die Begleitstoffe zu binden.

Nach **D. R. P. 32 893** mahlt man den Kupferstein und erhitzt das Pulver mit metallischem Blei bis zu dessen Schmelztemperatur, bei der das Blei die Fremdmetalle an sich nimmt, ohne daß das Kupfer reduziert würde. Nach Wiederholung des Verfahrens sticht man das Blei ab und behandelt den Rückstand beim Schmelzpunkt des Kupfers mit Kohle, so daß das noch im Steine verbliebene Bleioxyd reduziert wird und als Metall entfernt werden kann.

Zur Raffinierung von Kupfer verschmilzt man es mit einem in der Wärme erzeugten Gemisch von 30 Tl. Flußspat und 10 Tl. Phosphor. Das Verfahren kann auch zur Herstellung einer z. B. 5proz. Aluminiumbronze dienen. Man trägt dann das Flußspat-Phosphorgemisch mit 35 Tl. eines Gemenges von Aluminium-Zinkoxyd nebst 25 Tl. Kohle in 90 Tl. geschmolzenes Kupfer ein. **(A. P. 382 198.)**

Zur Reinigung von Kupfer leitet man durch das geschmolzene Metall unter möglichstem Luftabschluß gasförmige Salzsäure, wobei sich das Kupferoxydul als Chlorkupfer verflüchtigt und zugleich die beigemengten Metalloxyde und die Salzsäure in der Glühhitze zersetzenden Metalle ebenfalls mit entfernt werden. Es resultiert geschmeidiges, blasenfreies Kupfer, das ohne Umguß für einfache Formen nur geschmolzen zu werden braucht. **(D. R. P. 31 276.)**

Nach **E. P. 4244/1884** bläst man zur Entfernung von Arsen und Antimon in das zu reinigende Kupfer überhitzten Wasserdampf ein.

Ein Kupferraffinierverfahren, beruhend auf der Einwirkung des Luftsauerstoffes auf das geschmolzene Metall, ist in **D. R. P. 10 717** beschrieben. Vgl. **D. R. P. 15 562.**

Über die Vereinfachung des Kupferhüttenbetriebes durch Verblasen des Kupfersteines mittels mit Sauerstoff angereicherter Luft und die Vorteile, die sich besonders durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und -geschwindigkeit, ferner die Verringerung des Abgasvolumens, die schnellere Verschlackung und die geringe Abnützung der Konverterauskleidung bei sehr geringem Sauerstoffverbrauch ergeben, siehe **W. Borchers, Metallurgie 1905, 273.**

203. (Blei-, zink-, edelmetallhaltige) Kupfererze u. -steine aufarbeiten. Kieselsäurezuschläge.

Beim oxydierenden Schmelzen von Kupferstein auf Garkupfer wird, gleichgültig, ob man basisch oder sauer verschmilzt, zuerst das Eisen entfernt, dann oxydiert sich, namentlich bei Ätzkalkzuschlag, in basischen Schmelzen der Schwefel. Das Blei wird, jedoch nur in Gegenwart von Kieselsäure, auch wenn die Schlacke basisch ist, ebenso wie das Arsen, letzteres auch nur bei Kalkzusatz, völlig verschlackt. Eine teilweise Entfernung des Arsens durch Verflüchtigung ist vom Schmelzprozeß abhängig. **(H. Styri, Metallurgie 9, 426 u. 449.)**

Zur Aufarbeitung von Kupferstein und Schwarzkupfer bläst man zur Bewirkung schneller und vollständiger lokaler Verschlackung in die geschmolzene Masse ein oxydierendes Gemisch von Luft und überhitztem Wasserdampf ein, das Kieselsäure in feinverteiltem Zustande mit sich führt. **(D. R. P. 137 892.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Kupfer oder angereichertem Kupferstein durch Verblasen von Kupferstein im Bessemerofen unter Zuschlag eines kupferarmen Kieselerzes ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Kupferstein von hohem Gehalt an Schwefel, Eisen oder anderem Brennstoff Verwendung findet. **(D. R. P. 193 853.)**

Zum Bessemern von Kupferstein in einem Konverter mit basischem oder neutralem Futter verwendet man sauren Zuschlag, evtl. in Gestalt eines kieselsäurehaltigen Kupfererzes, bei einer möglichst genau festzuhaltenden Temperatur von 1100—1260°. **(D. R. P. 241 351.)**

Beim Bessemern von Kupferstein leitet man überschüssigen kieselhaltigen Zuschlag, z. B. kieselsaueres Kupfer, auf die Schmelze. Der Zuschlag bleibt chemisch unverändert, nimmt jedoch Wärme aus der Schmelze auf und dient dann nach ihrer Entfernung als vorgewärmter Zuschlag für die nächste Schmelzreise im Konverter. **(D. R. P. 287 330.)**

Zur Raffination des Rohkupfers durch oxydierendes Verschmelzen mit sauerstoffabgebenden und verschlackend wirkenden Oxyden schmilzt man diese aus Zwischen- oder Nebenerzeugnissen des Kupferhüttenbetriebes resultierenden Stoffe von Art der Kupferoxyde und -silicate, des Eisenoxyds oder Kupferferrits auf elektrischem Wege und bringt das geschmolzene Rohkupfer zuerst mit unreineren kieselsäurehaltigen Schlacken, dann mit reineren, noch viel Kupfer- und Eisenoxyd enthaltenden Materialien in möglichst großer, häufig wechselnder Oberfläche in Berührung. Man vermag so die Kupferraffination, die im Flammofenbetrieb Stunden braucht, in Minuten durchzuführen. **(D. R. P. 227 622.)**

Bei Anwendung einer Bisilicatschlacke als Bindemittel für das entstehende Oxyd und sehr geringer Mengen Magnesium zur Entfernung der letzten Sauerstoffreste im entschwefelten Kupfer oder in eingeschmolzenem Elektrolytkupfer erhält man ein Metall von besten Eigenschaften, namentlich ist das so erhaltene Kupfer von höchst erreichbarer elektrischer Leitfähigkeit. **(F. Hüser, Metall u. Erz 10, 479.)**

Die Untersuchungsergebnisse über das Schmelzen stark bleihaltiger Kupfersteine veröffentlicht **R. Hesse** in **Metallurgie 1911, 321 u. 365.**

Zur vereinfachten Abscheidung von Blei und Verunreinigungen (Arsen, Antimon) aus Kupferstein oder -erzen verbläst man sie in Gegenwart von Kieselsäure in festem Zustande und erhält in der gesinterten Masse das Blei als Silicat, die Verunreinigungen als Schlacken, das Kupfer jedoch als Metall, Oxyd oder Sulfid und in der folgenden Weiterbearbeitung im Flammofen reines Kupfer und eine Bleischlacke. Die im Bleischachtofen anfallenden Blei-Kupfer-Arsenlegierungen behandelt man ebenso wie geschildert zusammen mit Kupferstein oder sulfidischen Kupfererzen, wobei man den Kupferoxydgehalt des eingehenden Gutes durch Regelung der bei dem vorbereitenden Verblasen verbrennenden Schwefelmenge oder durch Zuschlag von kupferoxydhaltigen Erzen höher hält als nötig ist. Dadurch wird alles vorhandene Kupfersulfid unter Abscheidung von metallischem Kupfer in Reaktion gesetzt zu dem Zwecke, um das erschmolzene Kupfer durch das überschüssige Kupferoxyd weiter zu reinigen. **(D. R. P. 217 046.)**

Die Verarbeitung bleihaltiger Kupfersteine im Flammofen oder elektrischen Ofen mit einem Grundmaterial, das den größten Teil des Schwefeleisens an Schwefelkupfer gebunden enthält, beschreibt **W. Menzel** in **Metall u. Erz 10, 193 u. 230.)** Vgl.:

Verarbeitung von blei- oder zinkhaltigen Kupfererzen oder -abfällen auf Kupfer durch Verschmelzen im Gebläseschachtofen und Oxydation im Flammofen. **(D. R. P. 288 283.)**

Nach einer anderen Methode verbläst man den direkt vom Ofen kommenden geschmolzenen Bleistein in dem basisch gefütterten Konverter ohne Zusatz kieselsäurehaltiger Flußmittel, bis fast alles Blei entfernt ist, wobei der Bleirauch durch Filtration durch Wollsäcke niedergeschlagen wird, und verbläst dann das zurückbleibende Kupferprodukt unter Zusatz von Eisenschlacken in gewöhnlichen Kupferkonvertern. In **Eng. Min. Journ. 98, 379** ist die Entwicklung dieser Modifikation des üblichen Verfahrens mit Angabe der nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten gewonnenen Resultate näher besprochen.

Zum Raffinieren von bleihaltigem Kupferstein führt man diesen in einem schmelzflüssigen Bade metallischem Kupfer entgegen, das aus einem Konverter genommen wird, in dem man den in einem geeigneten Schmelzofen geschmolzenen und sodann im Gegenstrom mit dem Kupfer behandelten Kupferstein zwecks Gewinnung von reinem Kupfer verbläst. Man gewinnt so reines Kupfer, das evtl. nur noch elektrolytisch raffiniert zu werden braucht, und andererseits metallisches Blei, dem man die wertvollen Begleitmetalle entziehen kann. **(D. R. P. 293 917.)**

Zur Scheidung von Kupfer, Blei und Zink aus sulfidischen und oxydischen Erzen oder Abfallprodukten vereinigt man Röst-, Schmelz-, Verflüchtigungs- und Laugereiarbeiten in der Weise, daß man sulfidische Rohstoffe dieser Art, oxydierend geröstet, im elektrischen Ofen evtl. mit Zusatz von etwas Koks auf Kupferstein und Schlacke verschmilzt und die als Oxyd, Sulfat und Sulfid verdichteten verflüchtigten Metalle, Blei und Zink durch eine verdünnte Lösung von Schwefel- und schwefliger Säure in Zinklauge und einen bleireichen, leicht verschmelzbaren Rückstand scheidet. **(D. R. P. 275 904.)**

Die Verschmelzung der gold- und silberhaltigen Kupfererze auf den Blagodatnywerken beschreibt **M. F. Ortin** in **Metall u. Erz 10, 543.**

Naßverfahren und Elektrolyse.

204. Zusammenfassende Arbeiten über Kupfererzlaugerei, Erzvorbereitung; Behelfe.

Über die Einrichtungen und Betriebsweise der Röstanlage, der Laugerei, der Fällung und die Betriebsresultate einer 2000 t-Kupferkonzentrationsanlage in Anaconda und die Verarbeitung der Tailings, die 0,57% Kupfer enthalten, berichten **F. Laist** und **H. W. Aldrich** in **Bull. Am. Min. Eng. 1916, 1281.**

Über einen besonderen Fall der Durchführung der Kupferextraktion aus Flugstaub und carbonatischem Erz auf nassem Wege siehe **G. C. Westby, Metallurg. Chem. Eng. 13, 295.**

Über Laugereiversuche mit bestimmten Kupfererzen und Methoden der Massenverarbeitung von Kupferkonzentraten siehe **H. W. Morse** und **H. A. Tobelmann** bzw. **L. Addicks, Bull. Am. Min. Eng. 1916, 1593** bzw. **1565.**

Den Hendersonschen Kupferextraktionsprozeß, seine Theorie und Ausführung beschreibt **E. Bahlsen** in **Metallurgie 1904, 258;** die Prozesse von Stadberger (Laugung mit Salzsäure und Eisenchlorür), von Hunt-Douglas (Laugung der oxydischen Erze mit kochsalzhaltiger neutraler Ferrochloridlauge), von Sterry-Hunt (Laugung oxydischer Erze mit verdünnter Schwefelsäure und folgende Behandlung mit Calciumchlorid oder Eisenchlorür und Schwefeldioxyd) von Doetsch (Verwitterung sulfidischer Erze mit Eisenchlorid) bespricht **R. Franke** in **Metallurgie 1910, 484.** Von den nassen Verfahren hat nur der Stadbergerprozeß Bedeutung erlangt.

Vor Auslaugung der Kupfererze muß das Erz, falls es Sulfide enthält, geröstet werden, um das Metall in eine in Schwefelsäure lösliche Form überzuführen. Die Auslaugung ist abhängig von der Bewegung der möglichst weit zerkleinerten Erze, von der Geschwindigkeit des Vorganges und von der Gegenwart von Kalk und Eisen. Wenn die Erze Gold und Silber enthalten, so werden sie entweder chlorierend vorgeröstet und dann ausgelaugt oder es wird zuerst das Kupfer mit Säure entfernt, worauf man aus den Rückständen das Edelmetall gewinnt. Zur Abscheidung des Kupfers aus den erhaltenen Laugen kann man sich der Fällung durch Eisen, besser jedoch der elektrolytischen Methode bedienen. **(W. L. Austin,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 1.)**

Bei dieser Art der Laugung des Kupfers aus chilenischen Erzen, die basisches Kupfersulfat enthalten, mit verdünnter Schwefelsäure, sind in der erhaltenen schwefelsauren Lösung Eisen, Kalk, Magnesia, Tonerde, Natron und Chlor als Verunreinigungen vorhanden. Die Ausfällung des Chlors mit Kupferschrot als Cuprochlorid, Verarbeitung des Cuprochlorids durch Verschmelzen mit Kalkstein und Koks auf Kupfer bei gleichzeitiger Abscheidung von Calciumchlorid, die Elektrolysierung der von Chlor befreiten Laugen mit Magnetitanoden und Kupferkathoden beschreibt **E. A. Cappelen Smith** in **Metallurg. Chem. Eng. 12, 291.**

Ein Verfahren der Zugutemachung kupferkieshaltiger Erze durch Erhitzung bei Luftmangel unter gleichzeitiger Gewinnung des abdestillierbaren Schwefels ist dadurch gekennzeichnet, daß das nach kurzem Erhitzen völlig löslich gewordene Kupfer (Kupfersulfür) wie üblich ausgelaugt wird. **(D. R. P. 180 307.)**

Die Methoden der Kupfererzbehandlung mit Ferrisalzlösung, mit darauffolgender elektrolytischer Reinigung (Bleianode, Kupferkathode), ferner der Laugung des gerösteten Gutes mit Salz- oder Schwefelsäure beschreibt **N. S. Keith** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 626.**

Zur schnellen Überführung der in der Erz-, besonders Kupferlaugerei nötigen Eisenoxydulsalze, die häufig als wertlose Rückstände erhalten werden, in den oxydischen Zustand behandelt man die über ihren Siedepunkt erhitzten Oxydulsalzlösungen mit Luft unter hohem Druck in einem geschlossenen Gefäß. **(D. R. P. 249 104.)**

Zur Ausnutzung des beim Behandeln von Kupferstein mit Säuren entwickelten Schwefelwasserstoffes preßt man ihn als Rührmittel in die Mischung ein. Man vermeidet so die beim Einblasen von Wasserdampf notwendige Regelung der Temperatur und beim Einblasen von Luft die Bildung eines explosiven Gemenges, das bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelwasserstoff entstehen würde. **(D. R. P. 224 456.)**

205. Schwefel- und Schwefligsäurelaugung. Laugenaufarbeitung, Chromsäurelaugung.

Nach dem Lewis - Roberts - Verfahren der Naßaufbereitung wurden die gut abgerösteten Erze zerkleinert und im Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure so lange in der Wärme behandelt, bis alles Kupfer aufgelöst war. Aus der so erhaltenen schwefelsauren Kupferlösung schlug man durch eingelegte Eisenbleche das Kupfer metallisch nieder. Stark kalkhaltige Erze erfuhren eine Vorbehandlung mit Salzsäure. **(Dingl. Journ. 148, 288.)**

Ein Laugungsverfahren für geröstete kupferhaltige Pyrite zwecks Gewinnung einer für die elektrolytische Aufarbeitung geeigneten Kupferlösung ist in **E. P. 4755/1879** beschrieben.

Nach dem Payne - Gillies - Kupferprozeß laugt man die kupferarmen, zum Schmelzen zu kieselsäurereichen, sulfatisierend gerösteten Erze mit Wasser aus. Das Rösten erfolgt bei niedriger Temperatur in mechanischen Röstöfen, der Laugungsprozeß dauert 24 Stunden, die für die Kupferfällung erforderliche Zeit ist von dem Kupfergehalt der Lösung und der Form des verwendeten Eisens abhängig. **(Eng. Min. Journ. 1904, 362.)**

Zur Kupfergewinnung durch Erzlaugung mittels Schwefelsäure in Gegenwart von Braunstein preßt man während des Laugens heiße Luft in die Masse und bewirkt so die Umwandlung des Kupfers in Sulfat ohne Anwendung eines Röstprozesses. Aus der Lauge wird das Kupfer dann elektrolytisch abgeschieden und das wiedergewonnene Oxydationsmittel ebenso wie die regenerierte Schwefelsäure im Kreisprozeß neuer Verwendung zugeführt. **(D. R. P. 120 027.)**

Zur Behandlung sehr armer Kupfererze laugt man zunächst mit einer schwachen Schwefelsäurelösung, filtriert die Kupfersulfatlösung, schlägt dann das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas nieder, röstet das Kupfersulfid und verarbeitet die Schwefeldämpfe zu schwefliger Säure. **(A. P. 867 360.)**

Zur Gewinnung von Kupfer aus armen Erzen und Rückständen, in denen das Metall als Oxyd, Carbonat, Silicat oder Sulfid enthalten ist, so daß es aus der Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt werden kann unter evtl. gleichzeitiger Gewinnung des Silbers, röstet man das Erz auf den oberen Herden eines besonderen Röstofens zuerst oxydierend, dann auf den unteren Herden unter Zusatz von 1% Kochsalz chlorierend, so daß man Eisen als Eisenchlorür und Eisenoxydul, ferner Chlorkupfer und Chlorsilber erhält, wobei etwa übergehende Salzsäure- und Chlorkupferdämpfe durch Wasser absorbiert und der Lauglösung zugeführt werden. Durch Lösen des Röstgutes in einer 10proz. wässerigen Kochsalzlösung mit 5% Schwefelsäure erhält man Silberchlorid und die saure Lösung von Kupferchlorid u. Kupfersulfat neben Verunreinigungen, aus der man mit Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer und Schwefelsilber niederschlägt:



$$CuCl_2(CuSO_4)\,(2\,AgCl) + H_2O = 2\,HCl \text{ bzw. } H_2SO_4 \text{ und } CuS \text{ bzw. } Ag_2S\,.$$

Nach Absetzen des Niederschlages zieht man die Lösung, von der man nach jeder Laugarbeit 10% abscheidet, um die Konzentration an Eisen- und Aluminiumsalzen nicht zu groß werden zu lassen, ab und führt sie wieder der Laugarbeit zu. Das Schwefelwasserstoffgas wird durch Behandlung von Eisen oder Kupferstein mit verdünnter Schwefelsäure erzeugt. **(A. P. 1 076 833.)**

Nach einer anderen Methode röstet man die Kupfererze porphyrischer Abstammung oxydierend bei Temperaturen zwischen 600 und 725°, mit Vermeidung höherer Hitzegrade als 800°, da das Kupfer dann in eine in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Verbindung übergeht, deren Menge um so größer wird, je länger die Röstung bei der höheren Temperatur erfolgt. Bei richtiger Arbeitsweise vermag man dann, besonders wenn das Erz sehr fein gepulvert war, mit

heißer, verdünnter Schwefelsäure das gesamte Kupfer in Lösung zu bringen, wodurch sich eine wesentliche Steigerung der Ausbeute ergibt. Näheres über die Anwendung von schwefliger Säure als Depolarisator bei der nun folgenden elektrolytischen Fällung und über die Wahl des Anodenmateriales veröffentlicht **R. R. Gooderich** in **Bull. Am. Min. Eng. 1915, 1551.**

Zur Aufarbeitung oxydischer Kupfererze behandelt man sie zwecks Herauslösung der Metalloxyde mit Schwefelsäure und fällt aus der Lösung mit Eisenschwamm das Metall als flockigen Niederschlag aus, der dann nach dem Schwimmverfahren ausgearbeitet wird. **(A. P. 1 407 045.)**

Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen auch armer oxydischer und carbonatischer Kupfererze mittels schwefliger Säure sind in **D. R. P. 151 658** beschrieben.

Zur Gewinnung von Kupfer aus den bei der Behandlung von oxydierten Kupfererzen mit schwefliger Säure entstandenen Lösungen erhitzt man diese unter Druck auf 180°, trennt bei derselben Temperatur das gelöste Kupfersulfat von dem das metallische Kupfer und Eisensalze enthaltenden Niederschlag durch Filtration und entfernt die Eisensalze durch Waschen. Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit von Ferrosulfat und -sulfit bei der genannten Temperatur und auf der Abscheidung des Kupfers als Metall aus dem Kupfersulfit zu 66%, während der Rest als Kupfersulfat in Lösung bleibt. **(D. R. P. 154 235.)**

Zum Extrahieren von Zink und Kupfer aus Erzen behandelt man das mit Wasser angerührte Röstprodukt mit Schwefeldioxyd enthaltenden Gasen und setzt die erhaltene Metallsulfitlösung der Wirkung der heißen Gase des Erzröstofens aus, wobei ein unlösliches Metallsulfit gefällt wird und die Gase sich an schwefliger Säure anreichern und gekühlt zur ersten Erzbehandlung dienen. Die nähere Ausführung ist an Hand einer Zeichnung in der Schrift beschrieben. **(Ö. P. 54 266.)**

Zur Gewinnung von reinem Kupfer aus Kupferlösungen behandelt man diese unter Druck bei mehr als 140°, etwa bei 170°, mit schwefliger Säure und erhält so, bezogen auf eine Konzentration von 25 g Kupfer im Liter nach der Gleichung



$$CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O = Cu + 2\,H_2SO_4$$

bei 190°, 79% des Kupfers in metallischer Form. Man wendet nur die der Gleichung entsprechende Menge Schwefeldioxyd an oder arbeitet mit Sulfit nach der Gleichung



$$CuSO_4 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O = Cu + 2\,H{\cdot}NH_4 \cdot SO_4\,,$$

wobei nur jener Druck vorhanden ist, der der Spannung des aus der Flüssigkeit entstandenen Dampfes entspricht. Neben dem sehr reinen, von Sulfit oder Oxyd freien Kupfer gewinnt man so auch Schwefelsäure bzw. saures Ammoniumsulfat. **(D. R. P. 214 811.)**

Zur Gewinnung von Kupfer- oder Zinkmonosulfit und -sulfat läßt man die das Bisulfit (-sulfat) des Metalles enthaltende Lösung in stetigem Betriebe durch das auszulaugende Metalloxyd und Metallsulfat enthaltende Gut zugleich mit schwefliger Säure passieren und fällt das Monosulfit in dünner Schicht der Lösung mittels heißer Koksfeuerungsgase. Wenn die Lösung etwa 10% Zinksulfat enthält, spaltet man einen Teil ab, den man auf festes Zinksulfat verarbeitet, verdünnt den Rest auf das ursprüngliche Volum und führt die Lösung dann wieder dem Kreislaufe zu. **(D. R. P. 274 119.)**

Zur Gewinnung von Kupfer aus kupferhaltigen Stoffen behandelt man sie mit etwa 3,6 proz. Schwefelsäure, so daß die entstehende Kupfersulfatlösung für die folgende Neutralisation nicht mehr als 1% freie Schwefelsäure enthält, erhitzt die erhaltene Kupfersulfatlösung mit einem Gehalt von etwa 1,5% Kupfer mit schwefliger Säure unter einem Druck von 6,8 Atm. auf etwa 150° und fällt so das Kupfer aus, während das noch wenig Metall enthaltende Filtrat wiederbenutzt wird, um Ausgangsstoffe zu lösen. Schließlich wird das Ausgangsmaterial mit neuer Lauge gewaschen, bis es praktisch völlig ausgelaugt ist. **(D. R. P. 293 967.)**

Zur Gewinnung des Kupfers laugt man das kupferhaltige Material mit einer Chromsäurelösung aus und elektrolysiert die erhaltene Kupferlösung dann derart, daß an der einen Elektrode Kupfer niedergeschlagen, an der anderen Elektrode Chromsäure zurückgebildet wird. Die Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens ist an der Hand von Zeichnungen in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 206 589.)**

206. Bisulfat-, Aluminiumsulfat-, Persulfat-, Eisen- und Kupfersulfat-Kupfererzlaugung.

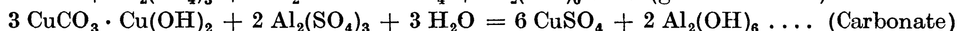
Silber, Kobalt, Nickel und Zink enthaltende Kupfererze wurden nach **E. P. 4481/1879** nach dem Rösten mit Bisulfat bei Rotglut mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert, worauf man die Sulfate in bekannter Weise trennte. **(Henderson.)** Das zurückbleibende Eisenoxyd wird als Farbstoff verwendet.

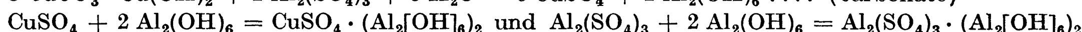
Zur Verarbeitung von metallisches Kupfer enthaltenden Rückständen und Abfällen verschmilzt man sie mit einem Gemisch von Natriumbisulfat und konzentrierter Schwefelsäure etwa im Molekularverhältnis der beiden Schwefelverbindungen, wie 2 : 3 bei etwa 100—110° in Gegenwart eines Oxydationsmittels oder unter Einleiten von erhitzter Luft. **(D. R. P. 157 107.)**

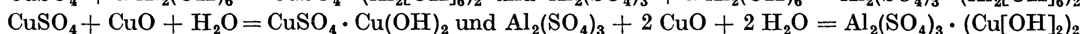
Zur Gewinnung des Kupfers aus Erzen, Röstprodukten usw., insbesondere zum Zwecke der Herstellung von Kupfersulfat, laugt man das zerkleinerte evtl. vorgeröstete Material mit Aluminiumsulfatlösung aus. Man arbeitet nach verschiedenen Ausführungsformen des Ver-

fahrens in der Weise, daß man zuerst die Sulfatlösung einwirken läßt, wodurch aus fertigem Kupfersulfat, überschüssigem Aluminiumsulfat und seinem Hydroxyd, mit dem noch vorhandenen Kupferoxyd basische Kupfer- und Aluminiumsalze gebildet werden, die man nunmehr durch Zusatz von Schwefelsäure unter Rückbildung des Aluminiumsulfats und Neubildung von Kupfersulfat durch periodischen Zusatz neuer Schwefelsäuremengen so lange fortsetzt, bis kein Kupferoxyd mehr vorhanden ist. Im kontinuierlichen Betrieb, bei dem Alaun oder andere Aluminiumverbindungen, die mit Schwefelsäure Aluminiumsulfat liefern (also auch vorsichtig gerösteter Feldspat), Verwendung finden können, läßt man die Erze die gebildete oder fertige Aluminiumsulfatlösung durchströmen, fängt die Kupfersulfatlösung auf, behandelt die Erze mit Schwefelsäure, vereinigt die frühere Lösung mit der frischen Kupfer- und Aluminiumsulfatlösung, bringt sie wieder auf die Erze zur Einwirkung usw. Das Aluminiumsulfat wird während des Prozesses fortlaufend regeneriert und wirkt als Katalysator, wobei es die Reaktionen

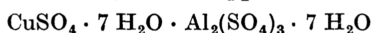

$3\,CuO + Al_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O = 3\,CuSO_4 + Al_2(OH)_6$ .... (geröstete Erze)


$3\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2\,Al_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O = 6\,CuSO_4 + 2\,Al_2(OH)_6$ .... (Carbonate)


$CuSO_4 + 2\,Al_2(OH)_6 = CuSO_4 \cdot (Al_2[OH]_6)_2$ und $Al_2(SO_4)_3 + 2\,Al_2(OH)_6 = Al_2(SO_4)_3 \cdot (Al_2[OH]_6)_2$


$CuSO_4 + CuO + H_2O = CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$ und $Al_2(SO_4)_3 + 2\,CuO + 2\,H_2O = Al_2(SO_4)_3 \cdot (Cu[OH]_2)_2$

nur vermittelt, da das vom Kupferoxyd beanspruchte Säureradikal nicht vom Aluminiumsulfat, sondern von der Schwefelsäure geliefert wird. — Schließlich werden die Lösungen soweit eingedampft, daß die vorhandene Wassermenge das Doppelsalz


$$CuSO_4 \cdot 7\,H_2O \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 7\,H_2O$$

auch in kaltem Zustande in Lösung zu halten vermag, worauf dann beim Abkühlen nur das überflüssige $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ auskrystallisiert. **(D. R. P. 280 431.)**

Zur Gewinnung von Kupfer aus Rückständen, die das Kupfer in metallischem Zustande enthalten, extrahiert man das Material mit verdünnter Schwefelsäure und MnO_2 unter Zusatz der 3—4fachen Menge Eisenpersulfat, das als Kontaktmittel wirkt, und arbeitet zweckmäßig zur weiteren Beschleunigung des Auflösungsvorganges in der Wärme. **(D. R. P. 214 734.)**

Oder die Erze werden zur Entfernung des leicht abtreibbaren Schwefels bei niederer Temperatur und geringem Luftzutritt calciniert, worauf man das noch unzersetzte Carbonate, Sulfide bzw. Sulfate enthaltende Röstprodukt nach weitergehender Zerkleinerung mit Persulfatlösung auslaugt, die man elektrolytisch aus Ammoniumsulfatlösung darstellt und während der Laugung stets ammoniakalisch hält. Aus dem leicht oxydierbaren Kupfersulfid erhält man so in Lösung komplexe Kupfersalze; man filtriert von der unveränderten Gangart und schlägt einerseits im Filtrat das gelöste Kupfer kathodisch nieder, während andererseits die zurückbleibende Ammonsulfatlösung wieder mit Persulfat angereichert wird. **(D. R. P. 261 799.)**

Zur Gewinnung von eisenfreien Kupfersulfatlaugen aus dem Röstprodukt kupferhaltiger Kiese tränkt man die Abbrände bei gewöhnlicher Temperatur mit einer gesättigten Lösung von Kupfer- und Eisensulfaten und bringt die Lauge solange immer wieder mit gerösteten Erzen in Verbindung, bis das gesamte schwefelsaure Eisenoxyd als basisches Salz gefällt und gleichzeitig alles Kupferoxyd in lösliches Kupfersulfat übergegangen ist. **(D. R. P. 200 427.)**

Zur Behandlung besonderer Kupfererze laugt man mit einer Kupfervitriollösung oder mit der durch Extraktion von geröstetem Kupfererz erhaltenen Lösung, die Kupfer- und Eisensulfat enthält. Durch Einleiten einer gewissen Menge Schwefeldioxydgas reduziert man etwa vorhandenes Ferrisulfat und gewinnt so eine Lösung, die der Polarisation entgegenwirkt und aus der man bei einem Konzentrationsgrad von 10% Kupfersulfat mit bestimmter Stromstärke und Spannung 80% des Kupfers niederzuschlagen vermag, ehe es zur Bildung von Sulfit kommt. Man unterbricht nun den Fällungsprozeß und verwendet die schwefelsaure Kupfersulfatrestlauge zur Laugung weiterer Erzmengen. **(A. P. 1 119 477 und 1 119 478.)**

207. Ferrisulfatlaugung (sulfatisierendes Rösten).

Eine ausführliche Arbeit über die Einwirkung des Ferrisulfates auf Kupferkies von **F. Thomas** findet sich in **Metallurgie 1904, 8, 39 u. 59.**

Die Kupferextraktion aus 3% Kupfer enthaltendem Pyrit, die Laugung der zu Haufen geschütteten, durch Feuchtigkeit und Luft veränderten Erze mit Wasser, die Umsetzungen, die sich während der Lagerung vollziehen, und weitere Einzelheiten beschreibt **C. H. Jones** in **Eng. Min. Journ. 1904, 644.**

Zur Abröstung und Extraktion von kupferhaltigen Kiesabbränden leitet man schon den ersteren Prozeß derart, daß man bei 550—600° mit Feinkiesen von 3—4 mm Korngröße unter reichlicher Luftzufuhr 92—95% säurelösliches Kupfer ausbringt und bei ungenügend gerösteten Pyriten die Laugung unter Zusatz von Ferrisulfat durchführt. Die Oxydation bewirkt die Überführung der etwa gebildeten unlöslichen Kupferverbindungen in lösliche und man erhält so gegenüber der chlorierenden Röstung in einfacherer billiger Arbeitsweise reines Kupfer unter Fortfall der kostspieligen Öfen und der Kondensationseinrichtungen für die entweichende Salzsäure. **(K. Millberg, Chem.-Ztg. 1907, 1143.)**

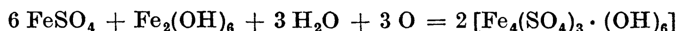
Im Anschluß an die Mitteilungen von **K. Millberg** teilt auch **Richard,** ebd. **32,5,** die Resultate seiner Sulfatisierungsversuche mit und erläutert die Gewinnung der mit überschüssiger Kammersäure erhaltenen, leicht auf Kupfervitriol verarbeitbaren Laugen bzw. ihre Ausfällung mit Eisen. Dabei werden Endlaugen erhalten, die nur Eisensalze und keine Natriumsalze enthalten und mit Vorteil auf rote und schwarze Eisenfarben verarbeitet werden können.

Ein Verfahren zum Auslaugen oxydischer oder carbonatischer Kupfererze mittels Eisenchlorürs oder Ferrosulfatlösung unter gleichzeitiger Einführung von Luft in den Laugungsbehälter besonderer Konstruktion ist in **D. R. P. 163 409** beschrieben.

Zur Aufarbeitung oxydischer bzw. sulfidischer Kupfer-, Zink- oder Nickelerze laugt man das Material in einer ersten Operationsstufe mit einer an Ferrisulfat nicht zu reichen Lösung aus und elektrolysiert die Lauge ohne Diaphragma, während in der zweiten Operationsstufe eine an Ferrisulfat reiche Lösung zum Auslaugen und Zellen mit Diaphragma zur Elektrolyse verwendet werden. Die an Ferrisulfat nicht zu reichen Lösungen extrahieren aus unvollständig gerösteten sulfidischen Erzen einen Teil der hinreichend löslichen Metalle, während der Rest dann durch die reichere, zweckmäßig erwärmte Lauge entzogen wird. **(D. R. P. 285 652.)**

Manche Kupferverbindungen können nur dann nach dem Extraktionsverfahren mit Eisenoxydsulfatlösung von der Gangart getrennt werden, wenn diese Lösungen mindestens 30 g Eisenoxydsulfat im Liter enthalten, wobei ein Plus an Eisenlösung dazu dient, das Kupfer aufzulösen, und zwar solange, bis wieder ein Eisengehalt von etwa 30 g im Liter zurückbleibt. Zur Aufarbeitung der gewonnenen Lösung auf Kupfer und zur gleichzeitigen Oxydation der Eisensalzlösung auf ihren ursprünglichen Gehalt führt man sie durch den Anodenraum einer Elektrolysieranlage hindurch, wobei die das niederzuschlagende Metall enthaltende lösliche Verbindung durch Diffusion durch eine poröse Scheidewand in den Kathodenraum gelangt. Man führt also die durch Auslaugung der Kupfererze mit Eisenoxydsulfatlösung gewonnene Lauge bei der Anode des Elektrolysierbottichs ein und auch bei der Anode wieder ab und sorgt durch eine poröse, die Kathode völlig umgebende Scheidewand dafür, daß im wesentlichen nur Kupfersulfatlösung in den Kathodenraum eintritt. **(D. R. P. 282 360.)**

Zur Verbesserung der Erzlaugerei führt man das durch Rösten Eisensulfid enthaltender Erze in dem Röstgute entstehende Ferrosulfat in Ferrisulfat über dadurch, daß man das Röstgut zusammen mit Eisenhydroxyd und Wasser einige Stunden unter Luftzutritt auf 150—200° erwärmt bzw. die Ferrosulfatlösung bis auf Eisenvitriol eindampft, mit Eisenoxyden mischt und nun das Gemenge durch Erhitzen auf 150—200° unter Einwirkung von Luft in basisches Ferrisulfat überführt, das sich dann für die Erzlaugerei besonders eignet. Die Mengenverhältnisse entsprechend der Formel



$$6\,FeSO_4 + Fe_2(OH)_6 + 3\,H_2O + 3\,O = 2\,[Fe_4(SO_4)_3 \cdot (OH)_6]$$

bewirken einen besonders schnellen Verlauf der Oxydation. Zur Aufarbeitung eines Kupfer und Edelmetall enthaltenden sulfidischen Erzes verfährt man demnach in der Weise, daß man das Material unter 400° sulfatisierend röstet, das Produkt mit sehr schwach schwefelsaurem Wasser ansäuert, dekantiert, etwa mitgelöstes Kupfer durch Eisenabfälle ausfällt, die hierbei entstehende Eisenvitriollösung zur Herstellung basischen Sulfates unter Zusatz von Eisenhydroxyd eindampft, das Eisenvitriol bei 150—200° oxydiert, das so erhaltene basische Ferrisulfat unter Zusatz von Schwefelsäure evtl. auch Wasser zu dem Laugereirückstande nach Dekantieren des Erzschlammes hinzufügt und dieses Gemisch bis zum vollständigen Aufschließen der Edelmetalle lagern läßt. Weiter laugt man die nun noch löslich gewordenen Kupfer- und Edelmetallverbindungen durch schwefelsaures Wasser aus, fällt die Edelmetalle mit Kupferabfällen, das Kupfer durch Eisenabfälle und verwendet schließlich die so erhaltenen Eisenvitriollaugen wie oben zur Verarbeitung auf Ferrisulfat. **(D. R. P. 298 342.)**

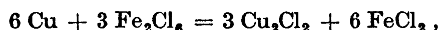
Zur Laugerei sulfidischer Erze zwecks Gewinnung von Edelmetallen und Kupfer röstet man die Erze bei nicht viel mehr als 300° so, daß das Ferrosulfat in dem Röstgute verbleibt, worauf man dieses größtenteils auslaugt, wobei die wertvolleren Metallverbindungen weiter oxydiert werden, und den Rest des Ferrosulfates nach Bedarf in Ferrisulfat überführt, das dann bei der Schlußlaugerei, bei der die Edelmetalle gewonnen werden, in genügend großem Überschuß zur Wirkung gelangt. **(D. R. P. 310 525.)**

208. Chlor-, Chlorid-, Hypochlorit-(Cyankalium-)laugung.

Zum Auslaugen von Kupfer, Nickel und Edelmetallen mit Salzsäure, Chlor oder Cyankalium verfährt man in der Weise, daß man das Lösungsmittel durch Umsetzung zwischen schon im Erz enthaltener, sonst zugesetzter Kiesel- oder Borsäure und Chlor oder Cyan enthaltenden Salzen oder Verbindungen während der Behandlung des Erzes bildet. Man verrührt also das geröstete Erzpulver im Gemenge mit Quarzsand im Druckkessel mit Calcium- und Magnesiumchlorid, so daß sich unter Druck neben den unlöslichen Calcium- und Magnesiumsilicaten Salzsäure bildet, die das betreffende Metall löst. **(D. R. P. 196 215.)**

Zur Aufarbeitung des Atacamits ($CuCl_2 \cdot 3\,CuO_2H_2$), dessen Laugung insofern Schwierigkeiten verursacht, als bei der Filtration gelatinöse Niederschläge entstehen, wandelt man das Kupferchlorür mit Wasserdampf bei 230° in Salzsäure und Kupferoxyd um, läßt erstere auf Erze mit 3—4% Kupfer einwirken und verschmilzt das Kupferoxyd. Die Filtration verläuft schnell und glatt. **(M. Argandona,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1743.)**

Ein Kupfergewinnungsverfahren beruht auf der Behandlung der Erze mit Ferrichloridlösung



$$6\,Cu + 3\,Fe_2Cl_6 = 3\,Cu_2Cl_2 + 6\,FeCl_2\,,$$

Behandlung des abfiltrierten Cuprochlorides mit Eisen, einer Lösung von Ferrichlorid und Kochsalz, um das Cuprochlorid in Lösung zu bringen,



$$3\,Cu_2Cl_2 + 2\,Fe + 2\,Fe_2Cl_6 = 3\,Cu_2Cl_2 + 6\,FeCl_2\,,$$

und schließliche Elektrolyse der so erhaltenen getrennten Lösungen in Diaphragmazellen, wobei das Ferrochlorid wieder zu Ferrichlorid regeneriert wird. Ist gleichzeitig Zinn und Zink vorhanden, so arbeitet man mit schwach salzsaurer Ferrichloridlösung und erhält so neben den Chloriden des Eisens, Zinns und Zinks als Lösung das Cuprochlorid nebst etwas schwammigem Metallkupfer und Eisenoxychlorid der Zusammensetzung



$$2\,Fe_2Cl_6 \cdot 25\,Fe_2O_3 \cdot 41\,H_2O \text{ (nebst etwas Schwefel).}$$

Man behandelt die filtrierte Lösung zur Ausscheidung des metallischen Zinns mit Zink und arbeitet sie dann auf Zink auf, während der mit Schwefel gemischte, metallisches Kupfer enthaltende Cuprochloridniederschlag wie oben beschrieben mit Ferrichloridlösung umgesetzt wird. **(D. R. P. 53 196.)**

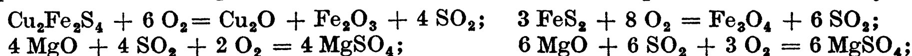
Zur nassen Aufbereitung von Kupfererzen extrahiert man das Erzpulver mit einer Lösung, die Eisenchlorid, Kochsalz und Salzsäure enthält, fällt aus der Lauge das Eisen mit der berechneten Natronlaugemenge, filtriert und fällt im Filtrat das Kupfer durch überschüssige Natronlauge aus. Das erhaltene Kupferhydroxyd wird ausgewaschen, zwischen Platten in die Maschen eines Eisennetzwerkes gepreßt, auf 600° erhitzt und in einem alkalischen Elektrolyten als Kathode verwendet. Durch Reduktion des Kupferoxydes im freiwerdenden Wasserstoff erhält man ein sehr reines Produkt. Das Filtrat der Kupferfällung wird durch Chlorbehandlung bei Gegenwart von Eisenoxydhydrat regeneriert und geht in den Kreisprozeß zurück. **(A. P. 1 195 616.)**

Zur Kupfergewinnung erhitzt man das zerkleinerte Erz unter Luftabschluß auf 200—800°, wodurch 25% des Schwefels abgetrieben werden, und laugt nunmehr das Kupfer mit Eisenchlorid, wobei die Entwicklung von schwefliger Säure vollständig vermieden wird. Nach drei Tagen sind so 90% des Kupfers aus Erzen mit weniger als 1% Kupfer bis auf 0,1% ausgelaugt. Fällt man nun diese Lauge im Schneckenrührwerk unter starker Erwärmung mit Eisen, so erhält man fast reines Kupfer, das durch einfache Raffination die Reinheit des elektrolytisch gewonnenen Metalles erreicht. Die entkupferte Lauge wird erwärmt und durch Einleiten von Luft innerhalb 24 Stunden regeneriert, wobei das als Hydroxyd ausgefällte Eisen getrocknet und schwach gebrannt direkt als Farbstoff verkäuflich ist. Eventuell vorhandene Edelmetalle werden durch kurze Elektrolyse gewonnen. Man kann so fast sämtliche Kupfererze unter Verwendung von beliebigem Brennstoff aufarbeiten. **(O. Frölich, Elektrochem. Zeitschr. 1908, 163.)**

Die elektrolytische Reingewinnung von Metallen, besonders von Kupfer nach dem Kupferchlorürverfahren, beruht auf der Behandlung des Erzmehles mit Kupferchlorid, wodurch Kupfer, Silber, Blei, Nickel usw. gelöst werden. Aus der Lösung entfernt man Arsen, Antimon, Wismuth und Eisen durch Kalkzusatz, befreit sodann vom Silber und elektrolysiert das erhaltene Filtrat mit Kohlenanoden und Kupferkathoden. Das Kupfer wird in feinkrystallinischer Form auf der Kathode niedergeschlagen, wobei zugleich der zu den Anoden geführte Laugenstrom, das freigewordene Chlor aufnehmend, wieder Kupferchlorid bildet, so daß ein Kreisprozeß entsteht. Die auf schwefeleisenfreie Kupfererze, die das Kupfer als Halbschwefelkupfer enthalten, anwendbaren H_2SO_4-Laugungsverfahren [205] eignen sich nur zur Aufarbeitung bestimmter Erze und scheiden von vornherein aus, sobald gleichzeitig Silber vorhanden ist. **(C. Höpfner, Elektrotechn. Zeitschr. 1898, 732.)**

Zur Auslaugung von Kupfererzen im Kreisprozeß führt man das Kupfer des Mahlgutes mit Chlorcalciumlauge und einer aus dem Gut selbst entwickelten Säure in Kupferchlorid über, fällt die unbrauchbaren Bestandteile aus, scheidet das Kupfer aus dem einen Teil des in zwei Teile geteilten Filtrates durch ein das Chlorcalcium regenerierendes Mittel in der Cupriform aus und verwendet den zweiten Teil zur Oxydation der Röstgase und nach Vereinigung mit der Endlauge des ersten Teiles zur Auslaugung weiterer Erzmengen. **(D. R. P. 259 209.)**

Zur Verarbeitung armer Kupfererze, die nur 3—4% Kupferkies enthalten, röstet man sie zwecks primärer Gewinnung der Sauerstoffverbindungen des Kupfers und Eisens oxydierend:



$$Cu_2Fe_2S_4 + 6\,O_2 = Cu_2O + Fe_2O_3 + 4\,SO_2; \quad 3\,FeS_2 + 8\,O_2 = Fe_3O_4 + 6\,SO_2;$$
$$4\,MgO + 4\,SO_2 + 2\,O_2 = 4\,MgSO_4; \quad 6\,MgO + 6\,SO_2 + 3\,O_2 = 6\,MgSO_4;$$

läßt das mit schwachsaurer Magnesiumchloridlauge versetzte Röstgut verwittern und erhält so eine basische Magnesium-Kupferverbindung, die man durch Extraktion mit schwach sauren Betriebslaugen von den Oxyden des Eisens und Mangans befreit, worauf man ihnen das Kupfer durch Eisenfällung entzieht. Die magnesiumchloridhaltige Lauge wird im Sinne der Gleichungen



$$MgSO_4 + 2\,NaCl = MgCl_2 + Na_2SO_4 \text{ (in der kalten Jahreszeit)}$$

oder

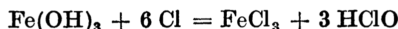


$$FeCl_2 + CaO = FeO + CaCl_2 \rightarrow MgSO_4 + CaCl_2 = MgCl_2 + CaSO_4$$

wieder regeneriert. **(D. R. P. 60 409.)**

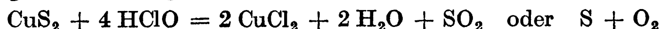
Zur Extraktion von Kupfer und anderen Metallen, außer Gold, aus den Rückständen gerösteter Pyrite mischt man jene trocken mit 2—5% Calciumhypochlorit oder feuchtet sie mit alkalischen oder erdalkalischen Hypochloritlösungen an und bringt die mit Schwefelsäure oder, wenn Blei vorhanden ist, mit verdünnter lauwarmer Salzsäure besprengte Masse in geeignete Behälter. Nach 12—24 Stunden zieht man die Flüssigkeit ab, wäscht die Rückstände mit verdünnter lauwarmer Säure, dann mit Wasser nach und entzieht ihnen so die letzten Reste fremder Metalle. **(D. R. P. 209 508.)**

Der Slater-Laugprozeß für Kupfererze verläuft in folgender Weise: Man stellt zunächst durch Elektrolysierung einer 15proz. Kochsalzlösung mit Eisenhydroxyd in dem Anodenabteil der Zelle nach der Gleichung



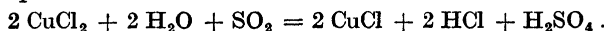
$$Fe(OH)_3 + 6\,Cl = FeCl_3 + 3\,HClO$$

die Laugflüssigkeit her, die für Erz mit 2—2,5% Kupfer im Liter 5—7 g Eisenchlorid und eine entsprechende Menge unterchloriger Säure enthalten soll. Bei der Einwirkung



$$CuS_2 + 4\,HClO = 2\,CuCl_2 + 2\,H_2O + SO_2 \quad \text{oder} \quad S + O_2$$

wird nun ein Teil des Schwefels frei und die gebildete schweflige Säure reduziert einen Teil des Kupferchlorids zu Kupferchlorür:



$$2\,CuCl_2 + 2\,H_2O + SO_2 = 2\,CuCl + 2\,HCl + H_2SO_4\,.$$

Man fällt nun durch Versetzen dieser, Eisen und Kupfer als Chlorid und Chlorür enthaltenden Lösung mit Natronlauge (gewonnen aus dem Kathodenteil der Zelle) alles Eisen als Hydroxyd:



$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl \text{ und: } FeCl_3 + CuCl_2 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + CuCl + 3\,NaCl$$

und erhält so, da das Kupferchlorid, sobald die Oxydation eintritt, infolge sofortiger völliger Abscheidung des Eisenhydroxydes oxydierend wirkt und das Eisenchlorür auch das noch vorhandene Kupferchlorid zu Kupferchlorür reduziert, das Kupfer in einer Form, in der es wie üblich durch Ausfällung mit heißer Natronlauge unter schneller Luftoxydation als schwarzes Kupferoxyd: ausgebracht werden kann. Dieser Kreisprozeß eignet sich für Erze mit geringem Schwefelgehalt, die keiner Röstung bedürfen, und man erhält ohne Verlust irgendeines elektrolytischen Nebenproduktes in 4—6 Stunden aus Erz von 2,5 cm Korngröße sehr reines Kupfer in 95% Ausbeute. **(H. W. Morse,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 237.)**

Sulfidische Kupfererze werden nach **A. P. 1 407 420** geröstet, sodann mit Salzlösung behandelt, abermals geröstet und gelaugt, worauf man aus der Lauge das Kupfer elektrolytisch ohne Diaphragma fällt.

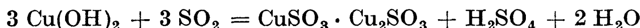
209. Ätznatron-, Ammoniak-, Ammonsalzlaugung.

In älteren Methoden finden sich Vorschläge zur Aufarbeitung der Pyritröstlaugen durch Filtration über Eisenoxydhydrat bzw. zur Reinigung mit Lösungen von Alkalinitrat, Ätzalkali und Alkalicarbonat, um das Arsen und Antimon zu entfernen. **(D. R. P. 33 968, 35 578** und **E. P. 6722/1884.)**

Zum Auslaugen armer oxydischer Kupfererze mit 2,75% Kupfer verwendet man eine Lösung von 10 Tl. Ätznatron und 10 Vol.-Tl. Glycerin in 100 Tl. Wasser und vermag so in acht Stunden bei einer Laugentemperatur von 50° sämtliches Kupfer bis auf 0,4—0,5% zu extrahieren, ohne daß dabei die in der Menge von etwa 20% im Erz enthaltenen Carbonate von Kalk und Magnesia mit in Lösung gehen. Die Lauge wird dann am besten elektrolytisch entkupfert. **(D. R. P. 220 040.)**

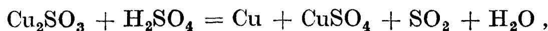
Zur Gewinnung von Metallen aus Erzen oder Rückständen erhitzt man das evtl. geröstete Material im Gemenge mit Ammoniumsulfat auf 300—500°, läßt zur Verhütung des Überschreitens dieser Temperatur Wasserdampf zutreten und erhält so Kupfer- oder Zinkoxyd oder beide in Form der durch die abgespaltene Schwefelsäure gebildeten Sulfate. **(D. R. P. 108 256.)**

Zur Gewinnung von Kupfer laugt man das zu Kupferoxyd geröstete Erz mittels einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumsulfat oder -sulfit aus, behandelt die erhaltene Lösung mit schwefliger Säure und erhält nach der Gleichung

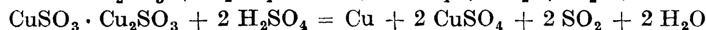


$$3\,Cu(OH)_2 + 3\,SO_2 = CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 + H_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Kupferoxydulsulfit und Kupferoxyduloxydsulfit, die man abermals in derselben Lösung löst und der Elektrolyse unterwirft. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens treibt man aus der Laugungslösung das freie Ammoniak aus und behandelt dann den ausgefallenen Niederschlag von Kupferoxyd oder basischen Kupfersalzen wie beschrieben. Die durch Elektrolyse vom Kupfer befreite Lösung wird bis zu ihrer Sättigung mit Ammoniumsulfat zur Auflösung einer neuen Menge Kupferoxyduloxydsulfit benutzt und von Zeit zur Zeit zur Wiedergewinnung des Ammoniaks aufgearbeitet. Nach dem Zusatzpatent fällt man aus der ursprünglichen Kupfererzlauge zuerst mit schwefliger Säure Kupferoxydulsulfit in Gemenge mit Oxyduloxydsulfit oder Kupferammoniaksulfit, zersetzt den Sulfitniederschlag mittels Schwefelsäure und elektrolysiert das neben Kupferoxydsalz ausgefallene, zu Anoden gepreßte metallische Kupfer. Man erhält so nach den Gleichungen

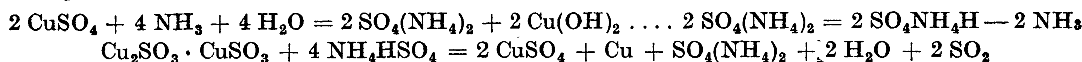


$$Cu_2SO_3 + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + SO_2 + H_2O\,,$$



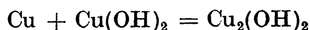
$$CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 + 2\,H_2SO_4 = Cu + 2\,CuSO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

im Niederschlag die Hälfte oder ein Drittel des ganzen Kupfers und behandelt die rückbleibende kupferhaltige Lösung mit Ammoniak oder besser Ammoniumsulfat und erhält so nach den Gleichungen



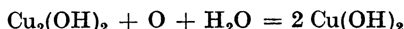
$$2\,CuSO_4 + 4\,NH_3 + 4\,H_2O = 2\,SO_4(NH_4)_2 + 2\,Cu(OH)_2 \ldots.\ 2\,SO_4(NH_4)_2 = 2\,SO_4NH_4H - 2\,NH_3$$
$$Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 4\,NH_4HSO_4 = 2\,CuSO_4 + Cu + SO_4(NH_4)_2 + 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

auch aus dieser Lösung reines Kupfer. Elektrolysiert man nach dem weiteren Zusatzpatent die ammoniakalische Sulfitlösung ohne Diaphragma, so erhält man, da sich bei Anwendung konzentrierter Lösungen und einer geringen Stromdichte Kupfer in der Cuprilösung unter Bildung einer Cuprolösung löst,



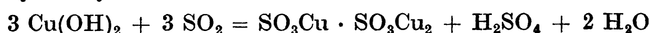
$$Cu + Cu(OH)_2 = Cu_2(OH)_2$$

Kupferoxydul, das in Ammoniak an der Anode gelöst, nach der Gleichung



$$Cu_2(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Cu(OH)_2$$

unter Sauerstoffaufnahme wieder in den Zustand in Ammoniak gelösten Oxydes übergeht. Bringt man jedoch Kohlensäure in die Lösung oder arbeitet man statt mit Ammoniak mit Ammoniumcarbonat, so wird der durch jene doppelte Umsetzung veranlaßte Energieverlust vermieden. **(D. R. P. 189 643, 189 974, 191 566.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent erhitzt man Kupferoxydsulfit oder Kupferoxyduloxydsulfit, wie es nach der Gleichung



$$3\,Cu(OH)_2 + 3\,SO_2 = SO_3Cu \cdot SO_3Cu_2 + H_2SO_4 + 2\,H_2O$$

erhalten wird, in Gegenwart der darüberstehenden Lösung unter Druck, und erhält so nach der Gleichung



$$SO_3Cu \cdot Cu_2SO_3 + 2\,H_2O = 3\,Cu + 2\,H_2SO_4$$

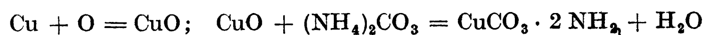
schon bei 140—150°, vollständig bei 170° in einem gut schließbaren kupfernen oder bleigefütterten Eisengefäß reines, direkt weiter verarbeitbares Kupfer. **(D. R. P. 204 673.)**

Zur Gewinnung von Kupfer aus Schlacken und gerösteten Erzen laugt man das Material im kräftigen Luftstrom mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat aus, wobei die im Ammoniak allein schwer löslichen Kupferverbindungen in Lösung gehen. Diese Lösung wird dann abgedampft, worauf man das gewonnene Kupferoxyd zu reinem Metall verschmilzt. Im Gegensatz zu den Entschwefelungsverfahren von Kupfererzen mit Ammoniak und Luft handelt es sich hier um die Aufarbeitung schwefelfreier, also oxydischer gerösteter Erze. **(D. R. P. 244 973.)**

Oder die fein gemahlenen Erze werden mit möglichst konzentrierten Ammoniumcarbonatlösungen unter Zusatz von etwas Ätzammoniak kontinuierlich ausgelaugt, wobei die mit Kupfer bereits gesättigten Laugen mit frischem Erz, die frischen Laugen mit schon zum Teil erschöpften Rückständen zusammengebracht werden. Durch Eindampfen unter 45° im Vakuum gewinnt man aus diesen auf 1 Tl. Ammonsalz nur 4 Tl. Wasser enthaltenden Endlaugen krystallisiertes Cupricarbonatammoniak, das sich etwas über 200° im reduzierenden Gasstrom (Kohleoxyd oder Wasserstoff) unter Wiedergewinnung des abgespaltenen Ammoniaks (als Carbonat oder Carbamat) glatt, ohne daß Verpuffungen auftreten, zum Metall reduzieren läßt. **(D. R. P. 259 381.)**

Vgl. die alte Methode des **A. P. 323 222** zur Laugung kupferhaltiger Edelmetallerze mit Ammoniumcarbonat.

Zur Kupfergewinnung durch Laugung mit Ammoniumcarbonat geht man von dem Prinzip aus, daß sich Kupfer oder sein Oxyd bei Gegenwart von Luft im Sinne der Gleichung



$$Cu + O = CuO; \quad CuO + (NH_4)_2CO_3 = CuCO_3 \cdot 2\,NH_3 + H_2O$$

in Ammoniumcarbonat zu Cupriammoniumcarbonat lösen, das bei Abwesenheit von Luft in Gegenwart von Kupfer nach der Gleichung



$$CuCO_3 + 2\,NH_3 + Cu = Cu_2CO_3 \cdot 2\,NH_3$$

in den Cuprozustand übergeführt wird. Die Cuprolösung wird an der Luft zur Cupriverbindung oxydiert, die dann weiteres Kupfer auflösen kann. Bei der Destillation der Kupferammoniumcarbonate mit Dampf werden verwertbares Ammoniak und Kohlensäure abgespalten und das oxydische Kupfer gelangt zur Ausscheidung. Die den kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens ermöglichende Einrichtung beschreibt **C. H. Benedict** in **Metall u. Erz 1917, 454.**

Über die hydrometallurgische Behandlung von Kupfertailings, die Extraktion des Kupfers mit Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat, Umwandlung und Gewinnung des Kupfers als Oxyd durch Destillation in Eisenretorten unter Rückgewinnung des Ammoniaks, nähere Angaben über die Einrichtung der Anlage, Betriebsergebnisse usw. siehe **R. D. Leisk, Metallurg. Chem. Eng. 13, 233.**

Nach einem anderen Verfahren extrahiert man das Kupfer aus Tailings mit Ammoniak, oxydiert die entstandene ammoniakalische Kupferlösung durch Luft und vermag durch eine besondere Anordnung der Laugerei und Verwendung sehr schwacher Ammoniaklösungen die Verluste an Ammoniak, die infolge seiner Adsorption durch Schlamm und Erzteilchen sonst erfolgen, auf ein Minimum herabzudrücken. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 574.**)

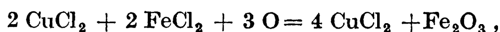
210. Aufarbeitung (Zementierung, Enteisenung, sonstige Reinigung) verschiedener Kupferlaugen.

Die übliche Aufarbeitung z. B. eisenhaltiger Kupfersulfatlaugen wie sie bei verschiedenen Laugungsprozessen anfallen, geschieht durch die bekannte Auszementierung des Kupfers durch Eisenabfälle. Nach **A. P. 1 360 666** verwendet man zur Fällung des Kupfers aus seinen Lösungen feinverteiltes, frisch reduziertes Eisen.

Zur Entkupferung von Röstkupfererz-, Chlorid- oder Sulfatlaugen bringt man sie mit im Schacht- oder Flammofen gewonnenen Kupferstein, der Eisen und Schwefel enthält, in Berührung und schlägt so auf dem Stein metallisches Kupfer nieder, das in der äquivalenten Menge durch in Lösung gehendes Eisen ersetzt wird. Arbeitet man im kontinuierlichen Betrieb, so soll man schließlich bei fortgesetzter Zufuhr neuer Laugemengen einen eisenfreien Kupferstein erhalten, der nur noch Schwefel enthält und in gewöhnlicher Weise auf Kupfer verarbeitet wird. **(D. R. P. 62 449.)**

Zur Fällung von Wismut, Blei und Silber aus nicht zu sauren, kupferhaltigen Laugen erwärmt man diese nach Zusatz von 3—10 kg Chromat auf 10 cbm Lauge auf 60°, filtriert, fällt im Filtrat noch vorhandenes Silber mit Jodnatrium und verarbeitet die nunmehr reinen Kupferlaugen wie üblich. Aus dem Niederschlag gewinnt man durch Schmelzen mit Soda und Auslaugen mit Wasser das Alkalichromat zurück, während der Metallrückstand in die einzelnen Bestandteile getrennt wird. **(D. R. P. 75 403.)**

Zur Enteisenung von Kupferchlorürlaugen für die Elektrolyse versetzt man die Lösungen mit Alkalien oder ihren Carbonaten, filtriert vom Niederschlag und oxydiert das angesäuerte klare Filtrat mit Luftsauerstoff oder versetzt die neutrale eisenhaltige Lauge mit Kupferoxychlorür oder bläst Luft ein:



$$2\,CuCl_2 + 2\,FeCl_2 + 3\,O = 4\,CuCl_2 + Fe_2O_3\,,$$

so daß Eisenoxyd ausfällt und Kupferchlorid entsteht. **(D. R. P. 67 925.)**

Zur Reinigung ferrosulfathaltiger Kupfersulfatlaugen, wie sie bei der Verarbeitung von Kupfererzen nach der Entfernung des Ferrisulfates vorliegen, erhitzt man die gesättigte Lauge in einem Kupferkessel auf 180° und filtriert möglichst bei der gleichen Temperatur (?) das ausgeschieden Ferrosulfat von der Kupfersulfatlösung. **(D. R. P. 143 107.)**

Zur Abscheidung des Kupfers aus den nach dem nassen Verfahren aus Erzen, Pyritabbränden, Rückständen, Abfällen usw. gewonnenen Laugen, die auch noch Eisen, Kobalt, Nickel und andere Metalle enthalten, schlägt man die Kupferverbindungen (frei von Eisen) mit Erdalkali- oder Magnesiumsulfit nieder und behandelt den Niederschlag bei gleichzeitigem Luftdurchleiten mit verdünnter Schwefelsäure (Kupfersulfatbildung), während das Filtrat mit Eisenspänen oder mit Zinksulfid behandelt wird, um den Rest des Kupfers abzuscheiden. Aus dem nach Filtration vom Kupfer verbleibenden letzten Filtrat fällt man mit Alkalisulfit oder -sulfid Eisen und Kobalt zusammen aus. **(D. R. P. 240 850.)**

Zur Aufarbeitung silberhaltiger Kupferlaugen versetzt man die Kupferlauge, deren Gehalt vorher bestimmt wurde, mit einem wässerigen, durch Umsetzung von Bariumsulfid und Zinksulfat erhaltenen Brei aus 30 Tl. Zinksulfid und 70 Tl. Bariumsulfat, wobei eine geringe Kupfermenge nicht ausgefällt werden soll, damit der erhaltene Niederschlag (A) von Kupfersulfid und Bariumsulfat kein Zinksulfid enthalte. Im Filtrat (B) ist ohne sonstige Änderung der ursprünglichen Zusammensetzung der größere Teil des Kupfers durch Zink ersetzt; man mischt es nun weiter mit Bariumsulfid in Lösung und erhält abermals ein Gemenge von Bariumsulfat und Zinksulfid gemischt mit Kupfersulfid. A wird getrocknet, an der Luft auf über 200° erhitzt und das erhaltene Produkt, bestehend aus 93% Kupfersulfat und 7% Kupferoxyd (neben $BaSO_4$) mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert und filtriert, worauf man die Lösung zur Krystallisation eindampft. Das auf dem Filter verbliebene Bariumsulfat wird mit Salzwasser, das eine der ursprünglichen Silbermenge äquivalente Menge Cuprochlorid enthält, angeteigt, man fügt eine Lösung von Natriumthiosulfat zu (in geringem Überschuß zur Menge des ursprünglich in der Lauge enthaltenen Kupfers), filtriert, wäscht und arbeitet das Filtrat auf Silber auf. Zur Regenerierung des Bariumsulfates reduziert man es wie üblich mit Kohlenpulver und setzt das erhaltene Bariumsulfid dem Filtrat des ersten Niederschlages zu. B enthält alles ursprünglich in der Lauge enthaltene Zink und überdies jene Zinkmenge, die dem gefällten Kupfer äquivalent war. **(D. R. P. 257 137.)**

Zur Aufarbeitung der bei der Laugung carbonatischer oder oxydischer Erze mit Salpetersäure erhaltenen Lösung dampft man diese salpetersaure, stickoxydhaltige Lauge zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter weitgehender Wiedergewinnung der Säure so lange und so hoch, daß wohl die Nitrate des Eisens und Kupfers, nicht aber jene des Calciums und Magnesiums zersetzt werden, laugt den Rückstand mit Wasser aus und gewinnt so kupferoxydreiches Material und Kalksalpeterlauge. Man erhält so oder auch beim völligen Zersetzen der Nitrate neben dem Kupfer wertvolle Nebenprodukte und hat den Vorteil, daß auch Gase mit niedrigem Stickoxydgehalt, wie sie bei der Stickstoffoxydation nach elektrothermischem Verfahren und mit Sauerstoff erhalten werden, direkt zum Laugen von Erzen Verwendung finden können. **(D. R. P. 284 741.)**

Von diesem Verfahren verschieden ist die Methode von **Pauling (D. R. P. 363 950)**, nach der man starke, mindestens 40proz. Salpetersäure auf sulfidische eisenhaltige Kupfererze ein-

wirken läßt. Man erhält nach Beendigung der Ausfällung von Eisenhydroxyd oder basischem Eisennitrat (die beide in der Wärme Eisenoxyd abscheiden) eine Lauge, die durch Zementierung mittels Eisens von den edleren Metallen befreit wird und nach Auffrischung mit Salpetersäure wieder in den Laugungsbetrieb zurückgeht. Etwa vorhandenes Silber wird vor der Auszementierung des Kupfers durch Eisen mittels Kupfers ausgefällt, Zinn bleibt bei den Rückständen, aus denen es hüttenmännisch gewonnen wird, Blei fällt man aus der Nitratlauge durch Schwefelsäure aus. — Das Verfahren wird in Deutschland bereits im großen ausgeführt.

Bei der Kupfererzlaugung unter Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoffgas als Cuprisulfid reduziert man letzteres mittels eines flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffes zu Cuprosulfid unter vorheriger Zugabe von soviel Schwefel, daß bei der Reaktion ebensoviel Schwefelwasserstoff entsteht, wie zur Fällung verbraucht wurde. Das so in besonderer Apparatur gewonnene Gas wird dann wieder zu neuen Fällungen benützt. **(D. R. P. 307 565.)**

Bei dieser hydrometallurgischen Kupfergewinnung fällt man das Kupfer aus der durch Erzauslaugung gewonnenen Lösung mit Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid, führt die Flüssigkeit wieder der Laugerei zu, setzt dem Niederschlag die Hälfte des im Sulfid enthaltenen Schwefels als elementaren Schwefel zu und behandelt die Mischung bei etwa 300—360° mit einem Kohlenwasserstoff, wobei der Schwefelwasserstoff unter Bildung von Kupfersulfür regeneriert wird, das man dann im Konverter aufarbeitet. Oder man stellt aus einem Kohlenwasserstoff und Schwefel Schwefelwasserstoff her, verwendet einen Teil des Gases zur Kupferfällung und bringt den anderen Teil mit dem bei der Kupfersulfidabröstung erhaltenen Schwefeldioxyd in Reaktion, so daß wieder Schwefel entsteht, der zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff dient. Man erhält schließlich Kupferoxyd (aus dem gerösteten Kupfersulfid) und Kohlenstoff (aus dem Kohlenwasserstoff) und bringt diese beiden Stoffe zur Gewinnung des metallischen Kupfers in Reaktion **(A. P. 1 151 234.)**

Zur Abscheidung von Kupfer aus Lösungen versetzt man diese mit Kalkwasser, röstet oder calciniert den Niederschlag, so daß das Eisen unlöslich wird, und extrahiert aus dem Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure das Kupfer als Sulfat. **(A. P. 1 200 534.)**

211. Aufarbeitung von Tailings, Zementierungs-, Beiz- und Grubenlaugen.

Zur Verarbeitung der Tailings bestimmter Erze von 3% Kupfergehalt, die man entweder direkt verschmilzt oder konzentriert, zementiert und dann erst schmilzt, oxydiert man die in den im Laufe der Jahre angesammelten Rückständen enthaltenen Sulfide an der Luft und befördert die Zersetzung durch Zusatz Eisensalze enthaltenden Wassers. Die abfallenden eisensulfat- und schwefelsäurehaltigen Laugen werden mit einer gewissen Menge Seewasser nochmals aufgefüllt, worauf man die kupfersulfathaltigen Laugen klärt und das Kupfer mit Eisen ausfällt, um die entkupferten Laugen in den Betrieb zurückzuführen. Ebenso werden die aten vom Konzentrationsprozeß stammenden Schlämme durch Luft oxydiert, getrocknet, mit der Eisensalzlösung, die gewisse Mengen Schwefelsäure zugesetzt erhält, verrührt und in Absetzkästen geleitet, von denen die Laugen in die Fällungsgefäße gelangen. Durch diese Art der Aufarbeitung der Kupferlaugen werden in südaustralischen Minen jährlich etwa 700 t Kupfer gewonnen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 281.)**

In einem Spezialfall verfährt man zur Aufarbeitung des Grubenwassers aus Kupferbergwerken (Ashie-Kupfergrube bei Nikko in Japan) in folgender Weise: Man läßt das Wasser zunächst zur Ausfällung des größten Teiles des Kupfers über Eisenschrot laufen, verwendet es dann mit dem noch verbliebenen geringen Gehalt von etwas Kupfersulfat neben Eisensulfat zur Erzaufbereitung und leitet das nunmehr mit Ton- und Erzschlamm beladene Wasser, das im Kubikmeter 0,00025% Kupfer enthält, über eine Kläranlage, in der Sand und Schlamm sich absetzen. In einer zweiten und dritten Abteilung scheidet man Metalloxydhydrate mit geringem Kupfergehalt und kieselsäurereichen Schlamm ab, fällt in einer vierten Abteilung mit 10—20% der zur Neutralisation nötigen Kalkmilchmenge Eisen und Aluminium und schließlich durch Zusatz des Kalkrestes das gesamte Kupfer aus. In einem Sandfilter sammelt sich zuletzt ein Niederschlag, der 5—6,6% Kupfer als Oxydhydrat neben jenem des Eisens und Aluminiums usw. enthält. Auf diese Weise werden monatlich 18 t reines Kupfer gewonnen. **(J. Richards,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 248.)**

Zur Reinigung von Lösungen, die kolloidale Kieselsäure als Verunreinigung enthalten, fällt man diese mit Kieselfluorwasserstoffsäure aus, die man in der Lösung selbst dadurch erzeugt, daß man sie mit Fluorwasserstoffsäure oder mit einem Fluorid und freier Mineralsäure versetzt. Man kann so in der Kälte nach einiger Zeit, siedend sofort, kieselsäurehaltige Aufschließlaugen technischer Prozesse oder Grubenwässer von Kupferbergwerken von Kieselsäure befreien. **(D. R. P. 286 302.)**

Zur Enteisenung der nach der chlorierenden Röstung von kupferhaltigen Kiesabbränden und nach der Zementierung mit Eisen erhaltenen eisenchloridhaltigen Flüssigkeiten bedient man sich der Kupferverbindungen, deren Oxydulsalze in der Lauge löslich sind, als Sauerstoffüberträger bei der Lufteinwirkung auf die zu enteisenden Flüssigkeiten. Man setzt also dem Abwasser nicht vollständig entkupferte Lauge oder einen Teil der rohen, ursprünglichen Kupferlauge zu, und zwar nur so viel, daß ihr Kupfergehalt einen kleinen Bruchteil des Gesamteisengehaltes ausmacht. Man fügt dann der Lauge so viel einer geeigneten Base bei, als dem Eisen entspricht,

fällt alles Eisen mit Luft, filtriert und erhält eine kupferchlorürhaltige, eisenfreie Zinklauge, die man nun weiter mit Luft behandelt, unter weiterem Zusatz einer Base, bis alles Kupfer als basische Cuproverbindung abgeschieden ist. Diese kann dann wie oben verwendet oder auf Kupfersalz weiter verarbeitet werden. **(D. R. P. 274 908.)**

Die bei der Zementation des Kupfers entstehenden Laugen werden zur Entfernung des Eisens nach Zusatz von Kalkhydrat mit Luft behandelt, so daß sich aus dem Eisenoxydulsalz schließlich neutrales basisches Eisenoxydsalz bildet, worauf man diese Salze durch Zusatz von Mineralsäure löst und eine Lauge erhält, die zur Kupfersulfiderzlaugung verwendbar ist. **(D. R. P. 64 452.)**

Zur Herstellung von chemisch reinem Kupfer durch nascierenden Wasserstoff behandelt man saure Kupferlösungen mit feinst verteilten Metallpulvern, die mit Säure Wasserstoff erzeugen können, in besonderer Vorrichtung. Beim üblichen Ausfällen kupferhaltiger Flüssigkeiten mit Zink, Aluminium oder Magnesium wird das Kupfer stets im Gemenge mit dem zugesetzten Metallpulver niedergeschlagen, während nach vorliegendem Verfahren die Metallpulver durch die Säuren gelöst werden und das metallische Kupfer sich rein absetzt. **(D. R. P. 246 561.)**

Verfahren und Vorrichtung zum Entkupfern von Ablaugen der Metallbeizerei durch metallisches Eisen in terrassenförmig aufgestellten Fällgefäßen sind in **D. R. P. 214 812** beschrieben.

Um aus den in Zementierfässern angesammelten Laugen das Kupfer niederzuschlagen versetzt man sie nach **Metallarbeiter 1917, Nr. 15/16, 32,** in möglichst frischem Zustande für je 100 Tl. Kupfer mit 200—300 Tl. Schmiedeeisenabfall. Noch geeigneter ist Eisenschwamm, dessen Herstellung jedoch ziemlich umständlich ist. **[390].**

Über die Entkupferungsanlage in der Metallbeizerei der Siemens-Schuckert-Werke und die Behandlung der langsam fließenden kupferhaltigen Abwässer mit Eisenabfällen (plattiertem Messing-Eisenblech), wobei sich Eisensulfat bildet und das metallische Kupfer auf dem Eisen niedergeschlagen, dann als Schlamm getrocknet und ohne weitere Reinigung verkauft wird, siehe **P. H. Perls, Elektrochem. Zeitschr. 22, 133.**

212. Elektrolytische Kupferlaugenaufarbeitung allgemein.

Ulke, T., Die elektrolytische Raffination des Kupfers. Halle 1904.

Die erste ausgedehnte Anlage zur elektrolytischen Kupferraffinierung in Deutschland wurde 1878 in den Hüttenwerken zu Oker im Harz aufgestellt.

Eine ausführliche Schilderung der Elektrolyse von Schwarzkupfer bringt **G. Kroupa** in **Bergmänn. Jahrb. Wien 1894, 276.**

Über die Stromausnützung bei der Kupferraffination, die je nach den Bedingungen zwischen 60 und 99% betragen kann, siehe **L. Addicks** in **Metallurg. Chem. Eng. 1917, 22.**

Die Leitfähigkeit einer Kupferchlorürlösung wird durch Zusatz von Salzsäure ebenso erhöht wie jene der sonst bei der Kupferraffination verwendeten Lösung. Man erzielt bei der Elektrolyse Stromausbeuten von 90% und mehr, wenn die Lösungen sauer gestellt sind, so daß es sich empfiehlt, bei der Kupferraffination durch Elektrolyse von Kupferchlorürlösungen freie Säure zuzusetzen. **(M. D. Thompson** und **E. R. Hamilton,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1914.)**

Der Gedanke, die bei der Zersetzung von Kupfererzen mit einem Gemenge von Bisulfat, Alkalinitrat, Schwefelsäure und Wasser freiwerdende Elektrizität in einem zweiten Bade zur Fällung von Kupfer zu verwenden, ist in **A. P. 305 192** ausgesprochen.

Die derzeit einzig mögliche Methode zur Gewinnung reinsten Metalles z. B. aus Altkupfer ist das elektrolytische Verfahren, das vorwiegend mit Parallelschaltung der Elektroden (Multiplesystem) betrieben wird und wegen der erforderlichen hohen Stromstärken, der langen und dicken Zuleitungen und der großen Zahl der Bäder recht kostspielig ist. Dieser Nachteil läßt sich durch Hintereinanderschaltung der Elektroden (Seriensystem) mit Hilfe des von **F. Altneder,** auf Basis der Hayden- und Stallmanschen Methoden, ausgearbeiteten Verfahrens vermeiden. Das Verfahren gestattet das Elektrodenkupfer, wenn es die gewünschte Dicke erreicht hat, auch während des Betriebes zu entfernen, so daß die Anhäufung großer Metallmengen in den Bädern vermieden wird. Diese verbesserte Haydensche Methode ermöglicht auch, die Trennung der Anodenrückstände von dem erzeugten Elektrolytmetall nach Beendigung der Elektrolyse leicht auszuführen, und schließlich vermag man so Kupfersorten aufzuarbeiten, die zum Walzen ungeeignet sind. **(Metall u. Erz, 12, 173.)** Vgl. **[198].**

In allen Fällen empfiehlt sich heute die elektrolytische Methode zur Gewinnung von reinem Kupfer aus Sulfatlösungen, wobei man mit Anoden aus Hartblei oder Hartblei und Koks arbeitet. Nach **L. D. Ricketts** ist es sehr wahrscheinlich, daß das Verfahren der Auslaugung bzw. Elektrolyse ohne Eisenkontrolle und mit Verwendung von schwefliger Säure, die außerhalb des Elektrolysierhauses absorbiert wird, die beste und billigste Methode zur Kupferreindarstellung bietet. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 320.)**

Über die Verarbeitung des Kupferanodenschlammes durch direkte Kupellation, durch Verschmelzen mit Soda und etwas Salpeter, fraktionierte Verschlackung auf basischen Herden, Behandlung mit siedender konzentrierter Schwefelsäure zur Überführung der Metalle in Sulfate unter Entwicklung von schwefliger Säure, Anwendung einer bestimmten Menge konzentrierter Schwefelsäure, um Kupfer, Antimon usw. in Lösung zu bringen, nicht aber das Silber, und schließlich durch Behandlung mit heißer verdünnter Schwefelsäure (1 : 2), Luft und Kalisalpeter siehe **E. F. Kern** in **Metallurg. Chem. Eng. 1911, 417.**

Zur Verarbeitung des bei der elektrolytischen Metallraffinierung z. B. des Kupfers oder des Bleies entstehenden Anodenschlammes behandelt man ihn mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Flußsäure und einem Oxydationsmittel, z. B. Luft, in der Wärme, wobei Edelmetalle und Bleisulfat ungelöst bleiben, Kupfer und Antimon als gelöste Sulfate und Fluoride und das Arsen als flüchtiges, überdestillierendes Fluorid gewonnen werden. Man erhält so diese drei Gruppen in einer einzigen Operation, ohne daß man dem Schlamm vorher einen Bestandteil zu entziehen braucht und ohne daß das Eindampfen von Lösungen erforderlich wäre. **(D. R. P. 248 897.)**

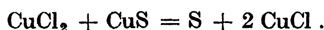
Über die Bildung von Arsenwasserstoff bei der elektrolytischen Kupferraffination dann, wenn die Menge des vorhandenen Kupfersulfates an der Entstehungsstelle des Arsenkupferwasserstoffes zu gering ist und über die Gefahr, die jedoch nur im Falle der Verwendung sehr arsenreicher Anoden auftreten kann, siehe **F. R. Pyne**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 143.**

213. Einzelverfahren. Kupfer- Nickeltrennung elektrolytisch.

M. Bouillhet empfahl als erster den Zusatz sehr geringer Gelatinemengen zum Kupferelektrolyten, um direkt hämmerbares und nicht wie sonst sprödes Metall zu erhalten.

Zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer, Zink, Silber und Blei bedient man sich der entsprechenden Bor- und Kieselfluorverbindungen unter Anwendung von Anoden aus demselben Metall (für Blei unter Verwendung nicht angreifbarer Elektroden, 3,3 Volt Spannung) und arbeitet mit einer Spannung, die für Silber 0,5—0,7, für Kupfer 1 und für Zink 1,5 Volt beträgt. **(D. R. P. 38 193.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus dem Chlorierungsröstprodukt seiner Erze arbeitet man mit getrennt die Kathoden und die Anoden umspülenden Elektrolytlösungen von Kupferchlorür und Kochsalz (oder Calciumchlorid). Die Kupferkathoden und Kohleanoden sind durch ein Diaphragma getrennt, so daß sich etwa vorhandenes Silber und Kupfer metallisch an der Kathode abscheiden, während an der Anode das Kupferchlorür in Chlorid verwandelt wird. Dieses dient dann zur Laugung von Schwefelkupfererzen und wird dabei wieder zu Chlorür reduziert.



$$CuCl_2 + CuS = S + 2\,CuCl\,.$$

Man erhält so einen zweifachen Kreislauf, da die aus den Kathodenabteilungen kommende kupferarme Lauge zur Wiederherstellung der ursprünglichen Konzentration des Elektrolyten mit der oxydierten Anodenlauge wieder gemischt werden kann. **(D. R. P. 53 782.)** Vgl. **Höpfner, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 160.**

Zur Erzeugung krystallinischer Metallmassen elektrolysiert man die betreffenden Metallsalze in der Oxydstufe, die unter Bildung der Oxydulstufe das abzuscheidende Metall wieder aufzulösen vermag, verwendet also zur Kupferfällung eine stets etwas Kupferchlorid oder Eisenchlorid enthaltende Kupferchlorürlösung oder für Zinn eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydsulfat. Als Anoden dienen die betreffenden Metalle, Diaphragmen sind unnötig. **(D. R. P. 88 273.)**

Zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse verwendet man es in pulverförmigem Zustande als Anode an Stelle der Kupferplatten oder Kupferstücke und erzielt so den Vorteil, daß nur eine minimale Sauerstoffmenge verloren geht. **(D. R. P. 137 259.)**

Zur elektrolytischen Darstellung von Reinkupfer verwendet man einen Kupferstein als Anode, der möglichst genau 78—80% Kupfer enthält, da nur innerhalb dieser Grenzen die Elektrolyse wirtschaftlich glatt durchführbar ist. Besonders bei Steinen über 80% Kupfer erhöhen sich die Vorbereitungskosten zur Elektrolyse, deren Hauptschwierigkeit in der Schwefelablagerung an der Anode besteht. Bei der angegebenen Konzentration und einer Stromdichte von 50 Amp/qm kann man die Badspannung auch nach Ablagerung relativ dicker Schwefelschichten bei gewöhnlicher Temperatur und üblicher Laugenbewegung noch unterhalb 1 Volt halten. Die Notwendigkeit und Häufigkeit des Abstoßens der Schwefelablagerungen von der Anode hängt von den örtlichen Arbeitsverhältnissen ab. **(D. R. P. 160 046.)**

Zur Regenerierung des Elektrolyten bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus Altbronze oder Kupferdrehspänen setzt man soviel Kupferoxyd zu, als der durch Ergänzung stets konstant gehaltenen Schwefelsäuremenge und ferner der durch Hydrolyse der unbeständigen Sulfate gebildeten Schwefelsäure entspricht. Man erhält so durch Paralysierung der, in dem Maße als der Elektrolyt an Kupfersulfat ärmer wird, stetig wachsenden Schwefelsäuremenge reines zusammenhängendes Kupfer, da die Zusammensetzung des Elektrolyten stets konstant bleibt. **(D. R. P. 189 875.)**

Ein Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer oder Blei aus Sulfiden mit Kohlenelektroden, leinenumwickeltem hölzernem Diaphragma und einem Kupfersiliciumfluoridelektrolyten ist in **A. P. 862 871** beschrieben.

Zur Lösung, Reinigung und Niederschlagung von Kupfer unter Verwendung einer zylindrischen elektrolytischen Zelle, die eine rotierende Kathode enthält, wird die durch das Auslaugen gebildete Kupfersulfatlösung mit dem Anodensauerstoff oxydiert, wobei diese Lösung mit dem frisch zukommenden Röstgut derart reagiert, daß das in der erhaltenen Kupfersulfatlösung vorhandene Kupfer auf der Außenfläche der rotierenden Kathode unter starker Reibung mit der Flüssigkeit in Plattenform ausgefällt wird. Vorrichtung in der Schrift. Vgl. **D. R. P. 248 099.**

Über eine Vorrichtung zum elektrolytischen Niederschlagen von Kupfer aus unreinen, Schwefeldioxyd enthaltenden Lösungen, mit einer feststehenden zylindrischen Anode aus Blei, mit durchbrochenen Wandungen, in der eine ebenfalls zylindrische Kupferkathode um die gemeinschaftliche Achse drehbar angeordnet ist, wodurch das Niederschlagen des Kupfers auf elektrolytischem Wege selbst mit sehr großen Stromstärken möglich ist, s. **D. R. P. 277 446.**

Nach **A. P. 1 374 541** beseitigt man bei der elektrolytischen Kupferfällung mit unlöslichen Anoden, die die Wiederherstellung des Bades erschwerende hohe Acidität durch Neutralisation.

Zur Verhütung der Polarisation bei der elektrolytischen Fällung von Kupfer aus Kupfervitriollösung unter Verwendung unlöslicher Anoden leitet man heißes Schwefeldioxyd-(Röstgas) ein und zersetzt dadurch den an der Anode freiwerdenden Sauerstoff unter Bildung von Schwefelsäure, die ihrerseits die Leitungsfähigkeit des Bades auffrischt. **(D. R. P. 32 866.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Elektrolytkupfer aus oxydischen Erzen oder kupferoxydhaltigen Zwischenerzeugnissen ist durch die gleichzeitige Verwendung von aus dem Rohmaterial erschmolzenen Anoden, stark rotierenden Kathoden und schwefliger Säure in dem aus Kupferlaugen ärmerer Erze bestehenden Elektrolyten gekennzeichnet. **(D. R. P. 199 258.)**

Nach **A. P. 1 357 495** laugt man die Kupfererze mit Säure und elektrolysiert die Lauge zur Abscheidung des Kupfers und zur Oxydation der Metallsalze höherer Wertigkeit. Aus den Laugungswaschwässern fällt man Kupfersulfid aus, mischt es mit den angereicherten Lösungen, nachdem es vorher mit schwefliger Säure reduziert wurde, und erhält so ein Agens, das während der Elektrolyse reduzierend wirkt. **(A. P. 1 357 495.)**

Zum Ausscheiden und Raffinieren von Kupfer, z. B. aus Schmelzflüssen, wird das granulierte Gut mit Säuren ausgelaugt, worauf man eines oder mehrere der Metalle auszementiert und die Lösung mit Verwendung unlöslicher Anoden elektrolysiert. Einzelheiten dieses Verfahrens sind in **D. R. P. 331 179** beschrieben.

Weitere Verfahren und Vorrichtungen zur elektrolytischen Kupfergewinnung sind in **D. R. P. 255 454** und **257 381** beschrieben.

Zur elektrolytischen Trennung von Kupfer und Nickel behandelt man die beide Metalle enthaltenden Anoden elektrolytisch mit Salzsäure in der Weise, daß die Mengen des abgeschiedenen und gelösten Kupfers gleich sind, so daß die Lösung stets die gleichen Kupfermengen enthält und das Nickel selbst in Lösung bleibt. **(E. P. 145 600/1920.)**

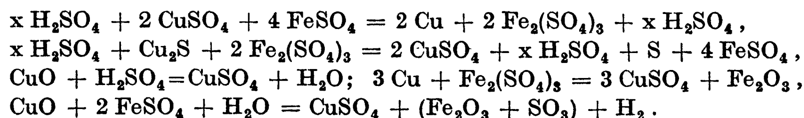
214. Eisen-(zink-)haltige Kupferlaugen elektrolysieren.

Ein Kupferreinigungsverfahren **(D. R. P. 128 486)**: Elektrolysierung unreiner Kupfersulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit unlöslichen Anoden, Zusatz schwefliger Säure (Röstgase) als Depolarisationsmittel und einer Spannung von 0,8 Volt, das auch die Entkupferung eisenhaltiger Laugen bei fast theoretischer Stromausbeute gestattet, beschreibt **K. Reinartz** in **Metallurgie 1908, 202.**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen, besonders von Kupfer, aus ihren Erzen unter Anwendung von Eisensalzen bei der Auslaugung und Leitung der Lauge von der Kathode durch ein Diaphragma zur Anode ist dadurch gekennzeichnet, daß das Ferrisulfat des Elektrolyten außerhalb des Behälters vor seiner Wiederverwendung durch Schwefeldioxyd reduziert wird und daß man zur Ergänzung der beim Auslaugen verbrauchten Schwefelsäure während der Elektrolyse zur völligen Oxydation des Ferrosulfates Luft in den Anodenraum bläst. **(D. R. P. 185 912.)**

Ein Verfahren zur Elektrolyse von Kupferlösungen unter Benutzung bewegter Kathoden, das die Verarbeitung unreiner, auch nur 1% Kupfer enthaltender Flüssigkeiten gestattet, ist in **D. R. P. 225 952** beschrieben.

Eine ältere Methode der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer und Zink beruht auf den Prozessen



$$x\,H_2SO_4 + 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 = 2\,Cu + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + x\,H_2SO_4\,,$$
$$x\,H_2SO_4 + Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + x\,H_2SO_4 + S + 4\,FeSO_4\,,$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O;\quad 3\,Cu + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3\,,$$
$$CuO + 2\,FeSO_4 + H_2O = CuSO_4 + (Fe_2O_3 + SO_3) + H_2\,.$$

Man geht vom Kupferkies aus, den man bis zur Oxydation des Eisens röstet, worauf man das Röstgut mit der von den galvanischen Zersetzungszellen kommenden Flüssigkeit auslaugt, die eisenoxydfreie, mit Kupfervitriol angereicherte Lösung elektrolysiert und so einen Kreisprozeß herstellt der beendet ist, wenn die Laugen mit Fremdmetallen gesättigt sind. Die Kathoden bestehen aus Kupfer, die Anoden sind unlöslich. Näheres und Anordnung des Apparates in der Schrift **D. R. P. 42 243.**

Zur Reduktion des an der Anode elektrolytisch erzeugten Kupferchlorides zu Kupferchlorür setzt man der Lösung, wenn sie nicht genügend des Salzes enthält, Eisenoxydulsalz zu und fällt sodann mittels einer Base oder eines Carbonates das Oxydul bzw. Oxydulcarbonat aus, das dann unter eigener Oxydation mit dem Kupferchlorid in dem gewünschten Sinne reagiert **(D. R. P. 65 482.)**

Zum Niederschlagen von Kupfer aus seinen Lösungen mit Eisenabfällen, die als Kathode dienen, erzeugt man eine poröse Kupferschicht dadurch, daß man nur zeitweise von außen Strom

durch die Eisenabfälle leitet, die sich in Kästen mit unlöslichen oder löslichen Anoden, wie beispielsweise Eisen, befinden, so daß in der Zwischenzeit durch die poröse Kupferschicht hindurch die Auflösung des Eisens in bekannter Weise vor sich geht. Die Eisenabfälle werden durch kupferne Schleifkontakte, die zur Stromleitung führen, berührt, ebenso erfolgt die Stromzufuhr bei den Anoden. **(D. R. P. 236 091.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus den durch Auslaugen von Kupfererzen entstehenden Kupfersulfat und Eisensulfat enthaltenden Lösungen verwendet man einen Elektrolyten, der das Eisensulfat zu 50—60% als Ferrisalz enthält und ein als Filter wirkendes Diaphragma, aus einem Bleirahmen und losen, säurebeständigen Fasern bestehend, durch das die Strömung des Elektrolyten vom Kathoden- nach dem Anodenraum geht. Es findet so, da die Lösung nur schwach sauer ist, eine Auslaugung statt, bei der nur geringe Eisenmengen gelöst werden. Die verwendete Lauge hat überdies ein großes Lösungsvermögen für die in Schwefelsäure löslichen Kupferverbindungen, ebenso wie für reines Kupfer und Schwefelkupfer, so daß man eine konzentrierte Kupferlösung erhält. Die Diaphragmen sind billig herstellbar, ersetzbar und lassen sich durch Waschen leicht reinigen. **(D. R. P. 276 294.)**

Zur Gewinnung von Kupfer aus Kupferabfällen (aber auch von anderen Metallen aus ihren Erzen) laugt man das Material mit Schwefelsäure aus, elektrolysiert die Kupferlauge und setzt während der Elektrolyse und ihrem Fortschreiten entsprechend Bariumsuperoxyd zu. Es wird so eine größere Menge Sauerstoff freigemacht, als die saure Lösung sie liefern könnte, der Sauerstoff oxydiert an der Anode die Metalle und führt etwa vorhandenes Eisen in unlösliches Oxyd über, so daß es nicht als Eisenvitriol oxydiert wird, wobei sich aus ihm Eisen auf dem Kupfer niederschlagen würde. **(D. R. P. 188 199.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Ausscheidung von Kupfer aus Sulfatlaugen mit Kohlenanoden beruht auf dem Depolarisationsvermögen von Eisensulfür, dem Fällungsvermögen von Aluminiumsulfat und der Reduzierbarkeit von Eisensulfat durch Schwefeldioxyd außerhalb des Zellenraumes. Man setzt zur Verhinderung der Auflösung von Kathodenkupfer durch Ferrisalze in den elektrolytischen Zellen dem 3% Kupfer, 3% Ferroeisen und etwas freie Schwefelsäure enthaltenden Bade 3% Tonerde zu und vermag so bei Einhaltung einer Stromdichte von 13,5 Amp. pro qdm und einer Temperatur von 45° bei entsprechender Elektrolytzirkulation den Gehalt an Ferrieisen auf etwa 0,25% zu bringen und die Stromausbeute von 70—90% zu erreichen. **(A. P. 1 138 921.)**

Nach **D. R. P. 326 442** behandelt man durch Rösten vom Schwefel befreite und dann Zink- oder Kupferoxyd enthaltende Erze oder Schlacken in einem Druckbehälter mit Ozon zwischen 1 und 4 Atm. Druck und erhält das vorhandene Eisen als in verdünnten Säuren unlösliches Oxyd, so daß man das Material nunmehr in geschlossenen Auslaugevorrichtungen mit verdünnter Mineralsäure extrahieren kann. Man arbeitet auch bei diesem Vorgang, um die Bildung von Eisensalzen zu verhindern, mit Ozon unter Druck bei gleichzeitiger Durchleitung eines elektrischen Stromes, der etwa gebildete Blei- oder Kupfersalze an den Elektroden zerlegt, und führt schließlich auch noch Dampf zu, um die Lösung zu verdünnen. Aus einer Kupfer-Zinklösung bleibt bei Anwendung von Gleichstrom das Zink gelöst, während sich das Kupfer ausscheidet. Mit Wechselstrom scheiden sich auch andere evtl. noch vorhandene Metalle mit dem Kupfer aus. Nach dem Zusatzpatent leitet man, wenn das Verfahren zur Gewinnung von reinem Zinkoxyd benützt wird, in die Kondensationskammer ozonisierte Luft ein, die mitgerissene Zinkstaubteilchen rasch oxydiert. **(D. R. P. 327 022.)**

Kupferverbindungen und Kupferheißbehandlung.

215. Sulfat und Carbonat.

Deutschl. Kupfer- (u. Cu-Fe-)vitriol 1/2 1914 E.: 35 332; A.: 44 447 dz.

Die Fabrikation des Kupfervitriols nach dem alten Turmverfahren beschreibt H. Suchanek in **Chem. Ztg. 1921, 1065.**

Zur Gewinnung von Kupfersulfat röstet man die Kupfererze an der Luft, führt das erhaltene Oxyd mit schwefliger Säure in Sulfat über, wobei die katalytischen Eigenschaften des Oxydes ausgenützt werden, laugt die Reaktionsmasse (Kupfer- und Ferrisulfat) aus, reduziert in der Lösung die Eisenoxydsalze zu Ferrosulfat und erhitzt die Lösung in einem Kupferkessel unter Druck auf 150° bzw. bringt sie mit einer weiteren Menge gerösteten Erzes zusammen zu dem Zweck, um das Eisen als Ferrioxyd niederzuschlagen und gleichzeitig das im Erz vorhandene Kupferoxyd in Sulfat überzuführen. Es scheidet sich hierbei unlösliches Ferrosulfat aus und man erhält durch Filtration durch eine heiße Filterpresse eine Lösung, die dann beim Krystallisieren reines Kupfersulfat liefert. **(D. R. P. 144 992.)** Vgl. **G. Gin, V. int. Kongr. f. angew. Chem. 1903.**

Zur Kupfervitriolgewinnung aus Kiesabbränden und minderwertigem Kupfererz benützt man die Reaktion



$$6\,FeSO_4 + O_3 = 2\,(Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3) + Fe_2O_3\,,$$

die bei Gegenwart eines Alkalis durch Luft rasch erfolgt, um das Eisen als basisches Ferrisulfat aus der Kupferextraktionslauge zu entfernen. Als Alkali verwendet man Kupferoxydhydrat

und erhält dann beim folgenden Filtrieren den unlöslichen Gips neben dem evtl. vorhandenen Aluminiumhydrat im Niederschlag des basischen Eisensulfates. Auf ähnliche Weise trennt man Mangan und Kupfer und Kupfer und Zink, wobei die Fällung ebenfalls durch Kalkmilch vorgenommen wird. **(C. Millberg, Chem.-Ztg. 1906, 511.)**

Zur direkten Herstellung von Kupfervitriol aus einem Zementkupfer, das 75—84% Metall enthält, oxydiert man das heiß gewaschene und getrocknete Material bei Rotglut in einem Muffelofen, wobei allerdings Kupferverluste entstehen, mahlt das erhaltene Oxyd, löst es in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen und bringt die Lösung in mit Bleistreifen versehene Krystallisierkästen, woselbst sich die Vitriolkrystalle ansetzen. Der Rückstand, der noch unoxydiertes Kupfer enthält, wird auf andere Metalle weiterverarbeitet. Über die elektrolytische Darstellung von Kupfervitriol nach dem Verfahren von **Luckow** und **Campagne** siehe **G. Kroupa, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1905, 611** u. **627.**

Zur Gewinnung von Kupfersulfat aus metallischem Kupfer behandelt man dieses bei Gegenwart von Silbernitrat mit heißer 70proz. Schwefelsäure. Da Blasenkupfer an sich genügend Silber enthält, genügt in diesem Falle die Schwefelsäurebehandlung bei Gegenwart von Salpetersäure. **(E. P. 161 656.)**

Die größte Zukunft besitzt das **Pauling**sche Verfahren der Kupfervitriolgewinnung aus Metallabfällen, Erzen und Konzentraten, besonders aus Kupferstein durch Behandlung des Materiales zuerst mit Salpetersäure allein, wobei sich Kupfernitrat bildet, das dann in der Nitratlauge mittels Schwefelsäure zum Sulfat umgesetzt wird. Das Verfahren wird in Deutschland im großen Maßstabe ausgeführt; es leistet in Stunden dasselbe, was im alten Turmprozeß in Wochen erreicht wurde. **(D. R. P. 363 950) [210].** In den Erzen oder Metallabfällen vorhandene Fremdmetalle stören nicht, sie werden nach einem anderen **Pauling**schen Verfahren **[19]** auf elektrolytischem Wege abgeschieden.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten mit Ätzalkali als Nebenprodukt elektrolysiert man eine Alkalisulfatlösung unter Verwendung einer Kupferanode und einer durch zwei poröse Scheidewände begrenzten Flüssigkeitsschicht zwischen Anode und Kathode, wobei die Flüssigkeit durch Zirkulation ständig erneuert wird, um die Verstopfung der Diaphragmen durch Ausfällung von Metalloxyd zu verhindern. **(D. R. P. 127 423.)**

Ein Verfahren zur Darstellung von reinem Kupfersulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Ätzalkali und Salzsäure mittels einer Kupferanode ist dadurch gekennzeichnet, daß der Katholyt aus Kochsalz-, der Anolyth aus einer kupferchlorürhaltigen Kochsalzlösung besteht, zum Zwecke, neben dem Alkalihydroxyd an der Kathode an der Anode unlösliches Kupferchlorür zu erhalten, das dann wie üblich in Kupfersulfat übergeführt wird. Das Verfahren hat den Vorteil, daß man auch von unreinem Kupfer ausgehen kann. **(D. R. P. 156 354.)**

Zur einfachen elektrolytischen Gewinnung von Kupfervitriol, ohne daß die Errichtung besonderer Anlagen nötig wäre, benutzt man mit Kupferoxydul angereicherte Kupferanoden allein oder neben anderen Anoden zur Wiederherstellung des Elektrolyten und führt so eine wesentliche Menge Kupfer in Lösung über, wodurch sich die Laugen rasch und stark anreichern. **(D. R. P. 316 048.)**

Zur Erzeugung von Kupfersulfat löst man kupferhaltige Rückstände als Anoden in diaphragmenlosen Zellen in stark saurem Bade mittels hochgespannter Ströme, wobei mit einer Kupferplatte als Kathode und einer Spannung von 30—50 Volt gearbeitet wird, und erhält so anodischen Kupferschlamm, der ungewaschen oder mit Säure befeuchtet im Luftstrom in der Hitze behandelt wird. **(D. R. P. 331 144.)**

Völlig eisenfreies Kupfersulfat läßt sich übrigens dadurch gewinnen, daß man seine Lösung mit Kupfercarbonat erwärmt. Vgl. **Angew. Chem. 1894, 568.**

Zur direkten elektrolytischen Herstellung von basischem Kupfercarbonat arbeitet man wie bei der Kupferoxydgewinnung mit einem schwach alkalischen Elektrolyten, der aus einer 1,5proz. wässerigen Lösung von 80 Tl. Kochsalz und 20 Tl. Soda besteht, mit Kupferelektroden und einer Stromdichte von 0,5 Amp/qdm, wobei während der Elektrolyse vorsichtig Wasser und Kohlensäure zugeführt werden. **(D. R. P. 91 707.)**

216. Kupferoxyd (kolloidales), -oxydul, -chlorid.

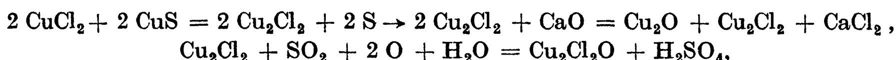
Elektrolytische Gewinnung von Kupferoxyd nach **D. R. P. 91 707:** Man elektrolysiert mit einem schwach alkalischen Elektrolyten, der aus einer 2proz. wässerigen Lösung von 95 Tl. Natriumborat und 5 Tl. Kochsalz besteht, unter vorsichtiger Wasser- und Luftzufuhr mit Kupferelektroden bei einer Stromdichte von 0,5 Amp/qdm.

Zur Herstellung von nur spurenweise Chlor enthaltendem Kupferoxyd oder anderen Schwermetalloxyden und -hydroxyden, die praktisch frei von basischen Salzen sind, fällt man die wässerigen Salzlösungen oder die mit Wasser versetzten Niederschläge, die basische Salze enthalten, mit Kalk im Autoklaven bei höherer Temperatur und höherem Druck und erhält so durch Umsetzung des basischen Chlorides mit dem gelöschten Kalk den reinen Kupferoxydniederschlag in Calciumchloridlösung. **(D. R. P. 272 182.)** Nach dem Zusatzpatent fällt man aus der Kupfer- und Zinkchlorid enthaltenden Lösung mit einer, dem Metallgehalt mindestens äquivalenten Menge von gebranntem Kalk die Metalle in Form des bekannten, stark chloridhaltigen, grünen Niederschlages, der zusammen mit dem unverbrauchten Kalk auf etwa 500°, jedenfalls

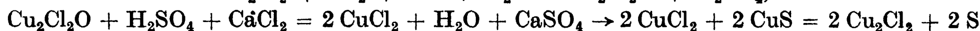
nicht bis zum Siedepunkt der Chloride, erhitzt wird. Die grünen Oxychloride spalten bei dieser Temperatur Wasser ab, es bilden sich freie Oxyde oder Hydroxyde und freie Chloride, man laugt mit Wasser letztere, hauptsächlich Calciumchlorid aus und erhält so einen praktisch chlorfreien Rückstand. Mittels dieses Verfahrens vermag man Kupfer und Zink aus ihren Lösungen zu trennen. **(D. R. P. 279 426.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent fällt man die Kupfer-Zinkchloridlösung, aus der man zuerst das Kupfer gewinnen will, mit Calcium- oder Magnesiumcarbonat, die bei 50—60° das Zink nicht fällen. Bei Sulfatlösungen der Schwermetalle arbeitet man mit Magnesiumcarbonat, während sich für die Umsetzung der Chloride bei der Erhitzung das Carbonat des Calciums weniger eignet als sein Hydroxyd, da mit jenem eine Trennung von Kupfer und Zink mit Calciumcarbonat nicht möglich ist. **(D. R. P. 288 159.)**

Das Verfahren des **D. R. P. 305 738** zur Herstellung von technisch reinem Zinkoxyd läßt sich auch zur Gewinnung von technisch chlorfreiem hydratischen Kupferoxyd in der Weise benützen, daß man das durch stärkere Basen aus einer kupferhaltigen Lauge gefällte basische Kupferchlorid ganz oder zum Teil von der Fällungslauge befreit und dann evtl. wiederholt mit Kalkmilch oder Magnesiumhydrat unter gewöhnlichem Druck erwärmt. **(D. R. P. 306 035.)**

Zur Gewinnung von Kupferoxydul bereitet man zunächst durch Laugung gemahlener Kupfersulfiderze mit Calciumchlorid-Kupferchloridlauge Kupferchlorürlauge, der man die Fremdmetalle entzieht, worauf man die Lauge in zwei Portionen weiterbehandelt. In der einen fällt man das ganze oder einen Teil des Kupfers als Kupferoxydul aus, dem man etwa noch vorhandene Verunreinigungen von Blei, Arsen oder Antimon durch Alkali entzieht. Der Kupfergehalt der anderen Laugenportion wird durch Luft bei Gegenwart von schwefliger Säure in Kupferchlorid verwandelt. Das Verfahren läßt sich durch die Gleichungen



$$2\,CuCl_2 + 2\,CuS = 2\,Cu_2Cl_2 + 2\,S \rightarrow 2\,Cu_2Cl_2 + CaO = Cu_2O + Cu_2Cl_2 + CaCl_2\,,$$
$$Cu_2Cl_2 + SO_2 + 2\,O + H_2O = Cu_2Cl_2O + H_2SO_4,$$



$$Cu_2Cl_2O + H_2SO_4 + CaCl_2 = 2\,CuCl_2 + H_2O + CaSO_4 \rightarrow 2\,CuCl_2 + 2\,CuS = 2\,Cu_2Cl_2 + 2\,S$$

darstellen. **(D. R. P. 73 179.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Kupferoxyd versetzt man eine Kupfersulfatlösung mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium, löst die gefällte Kupferverbindung in verdünnter Natronlauge und dialysiert die Lösung bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion gegen Wasser. Beim Eindampfen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man so spröde, glänzende, schwarze bis schwarzblaue Lamellen von unbegrenzter Haltbarkeit. Mit Ammoniak gibt das Produkt normale Kupferoxydammoniaklösung, durch Reduktion mit Hydroxylamin kolloidales Kupferoxydul, mit Hydrazinhydrat kolloidales Kupfer. Aus der konzentrierten Lösung des kolloidalen Kupferoxydes kann man eine blaue, sehr unbeständige, aus verdünnteren Lösungen eine stabile rote Modifikation gewinnen, die, vor Oxydation geschützt, jahrelang haltbar ist und das färbende Prinzip des Porporino- (Hämatinon-) und des Kupferrubinglases [495] bilden dürfte. **(V. C. Paal und W. Lenze, Ber. 1906, 1545 u. 1550.)**

Nach **Norw. P. 33 717** erhitzt man zur Herstellung von Metallchloriden das Oxyd oder Salz z. B. des Kupfers in einem Gemisch von wasserstofffreiem Generator- oder Chlorgas.

217. Kupfer und -legierungen glühen, schweißen, härten, anlassen.

Beim Glühen des Kupfers ist es wichtig, die Temperatur genau innezuhalten, in neutraler oder oxydierender Atmosphäre möglichst gleichmäßig zu erhitzen, die Dauer des Glühens und den Abkühlungsprozeß richtig zu leiten und für Abwesenheit fremdartiger Stoffe im Glühofen zu sorgen. Nähere Angaben über diese einzelnen Bedingungen wie auch über die Korrosion des Kupfers unter dem Einflusse chemischer, galvanischer und atmosphärischer Wirkungen bringt **F. Johnson** in **Met. Chem. Eng. 9, 87.**

Zur Vermeidung der Oxydation des Kupfers oder der Kupferlegierungen beim Glühen erhitzt man das Metall in Dampf oder einer inerten Gasatmosphäre (Stickstoff oder Kohlensäure) auf etwa 700° und kühlt dann ab. **(D. R. P. 59 232.)**

Messinglegierungen, die wenigstens 72% Kupfer enthalten, zeigen beim Glühen besondere Beziehungen zwischen Bruchfestigkeit und Härte, und zwar erhöht sich die Dehnbarkeit beim Walzen und Ziehen, ebenso wie die Widerstandsfähigkeit und die Härte, wobei allerdings die bei den Versuchen zur Legierung verwendeten Metalle aus reinem Kupfer und Zink bestanden und kaum merkliche Mengen von Blei und Zinn enthielten. **(L. Guillet**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 7.)**

Das Verhalten von arsenhaltigem Messing beim Glühen und die Überlegenheit der aus arsenhaltigem Kupfer hergestellten Messinglegierung für Röhren, besonders bei langsamer Abkühlung der Legierung, gegenüber dem reinen, aus elektrolytischem Kupfer erzeugten Messing, siehe **C. H. Mathewson** und **E. M. Thalheimer** in **Metallurg. Chem. Eng. 1916, 651.**

Über die Bildung von Warzen, Pocken, Blasen oder Blattern auf gewalztem Kupfer unter dem Einflusse starker Überhitzung und auftreibender Gasmengen siehe **W. Stahl, Metallurgie 9, 418.**

Über das Schweißen des Kupfers mit Phosphorsalz und Borsäure als Schweißmittel siehe **Dingl. Journ. 190, 170.**

Zum Schweißen von Kupfer glüht man die Stücke nach **W. Rehbein, Dingl. Journ. 218, 37** an den zu verbindenden Stellen, bestreut mit Borax, erhitzt zur Weißglut, bestäubt schnell mit Kochsalz oder Chlormagnesium und schweißt evtl. bei gleichzeitigem Überleiten eines Chlorgasstromes während des Hämmerns. Vgl. ebd. **230, 88**: Borax und Natriumphosphat als Schweißmittel.

Nach einem von **W. Schieber** angegebenen Kupferschweißverfahren setzt man die gereinigten und zugerichteten Kupferstücke übereinandergelegt an den Stellen, wo die Vereinigung erfolgen soll, nach dem Erhitzen in der Gebläseflamme bis zur Erweichung des Kupfers der Wirkung der rein reduzierend wirkenden Wasserstoffflamme so lange aus, bis die Oxydschicht entfernt ist und das Kupfer blank erscheint, worauf man die dauernde Vereinigung der Stücke durch Hämmern vollzieht. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 116.)**

Zum autogenen Schweißen von Kupfer oder Kupferlegierungen setzt man dem in der Flamme geschmolzenen Metall neben dem üblichen Flußmittel stetig geringe Mengen Vanadium zu. **(D. R. P. 345 986.)**

Kupfer wird im Gegensatz zum Stahl durch Abschrecken in kaltem Wasser weicher und kann überhaupt durch keinerlei Wärmebehandlung gehärtet oder angelassen werden. Man glüht daher Kupfer nur, um die bei der mechanischen Bearbeitung entstandene Spannung und Härtung wieder auszugleichen, ebenso wie man andererseits Kupfer oder Messing, die infolge zu großer Erwärmung oder zu lange währendem Glühen grobkörnig geworden sind, durch Walzen, Hämmern oder Ziehen und nachfolgendes Glühen feinkörnig und brauchbar machen kann. Die Glühtemperatur soll beim Kupfer 800° und beim Messing wegen der Gefahr der Verdampfung des Zinks 600—650° nicht übersteigen. Um demnach Kupfer zu härten, bleibt kein anderer Weg, als es mit anderen Metallen zu legieren oder das Metall durch Schmieden und andere mechanische Bearbeitung zu dichten. **(C. R. Hayward, Stahl u. Eisen 36, 729.)**

Zum Härten von Kupfer setzt man der Schmelze nach **A. P. 896 632** 5% pulverisierten Alaun und etwas Arsenik zu und erhitzt, bis die Masse einheitlich ist. Das Metall ist, ohne seine Beschaffenheit zu ändern, wiederholt umschmelzbar.

Zum Härten von Kupfer oder dessen Legierungen werden die Gegenstände nach **D. R. P. 140 978** erhitzt, dann mit Schwefel bestreut und noch heiß in ein Bad von Kupfervitriol gebracht. Die Behandlung wird ev. wiederholt.

Zum Härten von Kupfer verrührt man das geschmolzene Metall nach **D. R. P. 172 139** mit Kupfersulfatpulver, erhitzt nochmals, gießt in Formen und härtet die Gußstücke vor ihrer vollständigen Erkaltung durch Bestreuen mit Schwefel. Nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens setzt man dem geschmolzenen Metall außer dem Kupfersulfat noch Kaliumbichromat zu, das kühlend wirken soll. Die Salze werden am besten feingepulvert in einer Papierhülle in das Kupferbad geworfen und gut mit ihm verrührt.

Durch Zusatz von 90 g Kohlenasche und 30 g Borax zu 3 kg auf etwa 600° erhitztes Kupfer wird letzteres, wenn man nachträglich auf Schmelztemperatur weiter erhitzt, nach **A. P. 1 028 642** gehärtet.

Zur Herstellung einer Härtungsmasse für Kupfer mischt man 50% Borsäureanhydrid, 15% Eisenoxyd, 15% Soda und 20% Kali und setzt dieses pulverige Gemenge zu 50% einem Gemenge von Eisenvitriol, Kupfersulfat, Eisenkies, Pottasche, Kalkstein, Mangan und Phosphor zu. Man schmilzt dann das Kupfer und fügt ihm 25% seines Gewichtes dieser Mischung bei, verrührt Schmelze und Härtemittel und erhält so ein äußerst hartes und dichtes Kupfer. **(D. R. P. 281 635.)**

Zum Härten des Kupfers wird das Metall zunächst auf Rot- bzw. Weißglut gebracht, sodann auf kurze Zeit in einem Härtungsbad aus Kalkmilch, mit Zusätzen von Dekapiermitteln, wie Pflanzenstoffextrakten, behandelt und hierauf hartgeschlagen. **(F. P. 467 583.)**

Durch Anlassen von aus 10% Aluminium und 90% reinstem Kupfer bestehender Aluminiumbronze wird ihre Zugfestigkeit pro qcm um rund 1000—1400 kg erhöht und zugleich die ursprünglich feinkörnige Struktur in eine grobkörnige verwandelt. Muntz - Metall, bestehend aus 60,5% Kupfer, 38,7% Zink, 0,5% Zinn, 0,3% Blei und 0,06% Eisen, erfährt durch Anlassen neben einer Veränderung der Struktur eine um 531 kg für 1 qcm gesteigerte Zugfestigkeit. **(E. S. Sperry**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 643.)**

Zum Härten von Aluminiumbronze mit mehr als 7 und weniger als 15% Aluminiumgehalt wendet man verschiedene Warmbehandlungsmethoden an oder setzt ihr Eisen und Silicium zu, wodurch je nach der Zusatzmenge die verschiedenartigsten Härtegrade erzielt werden können. Zahlenmäßige Angaben, besonders über die Einwirkung der Wärmebehandlung auf die Festigkeitseigenschaften von Titan - Aluminiumbronze mit 10% Aluminium finden sich in **Z. Ver. d. Ing. 1917, 561.**

Nach einem alten Kupferhärtverfahren verrührt man das geschmolzene Metall mit etwa 2% feinpulverisiertem gelbem Blutlaugensalz, wodurch es ca. 0,73—0,95% Eisen aufnimmt. Das Kupfer wird dadurch sehr hart, gibt einen schönen Klang, schmilzt flüssig und läßt sich gut gießen. Vgl. **D. R. P. 22 620.**

Nach D. R. P. 88 102 läßt sich der Härtegrad des Kupfers durch Zusatz von Chrom beliebig verändern.

Über Kupferhärtungsmetalle (Chrom, Mangan, Vanadium) siehe den Abschnitt: Kupferlegierungen.

218. Kupfer- und Kupferlegierungs-, Gieß-, Schmelz- und Desoxydationszusätze.

Dichte und geschmeidige Kupfergüsse resultieren nach **D. R. P. 12 576,** wenn man dem geschmolzenen Kupfer 1% Kryolith, 0,25% Bleizucker und 1% Borax hinzufügt. Man verrührt und gießt nach 10—15 Minuten in die Form.

Zur Herstellung eines billigen Flußmittels zum Schmelzen von Messingabfällen formt man 3 Tl. teigig abgelöschten Kalk mit ein oder mehr Teilen Flußspat, je nachdem, ob die Schmelze schwer- oder leichtflüssig sein soll. **(A. M. Hill, Brass World 1905, 66.)**

Zur Reinigung der Kupferschmelze eignet sich nach **D. R. P. 62 458** auch Natronsalpeter.

Als ausgezeichnetes Desoxydationsmittel für Kupfer bewährt sich wegen seiner großen Affinität zum Stickstoff und Sauerstoff das Bor. **E. Weintraub** und **Kromer.** (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 54.)** Man setzt dem Metall bei Herstellung von blasenfreiem Kupferguß etwa 0,1—1% Borsuboxyd oder eine andere sauerstoffarme Borverbindung zu, die entweder schon vorher oder im Bade selbst aus Borsäureanhydrid und Magnesium als Reduktionsmittel gewonnen wird. Man erhält so bei 1300° ein magnesiumfreies Produkt, von der annähernden Zusammensetzung B_7O, das sich infolge seiner niedrigen Oxydationsstufe auch dann als wertvolles Reduktionsmittel eignet, wenn es im Falle der Anwendung überschüssigen Borsäureanhydrides oder bei niedrigerer Temperatur gebildet, noch Magnesium enthält. Letzteres, sowie die geringe Menge des in der Schmelze verbleibenden Bors kann vernachlässigt werden, da die Leitfähigkeit des Kupfers durch diese Stoffe ebensowenig gestört wird, wie durch Borsäureanhydrid oder das eventuell entstehende Magnesiumborat. Das Verfahren (Borisierung) eignet sich zur Entgasung aller geschmolzenen Metalle, wenn sie sich nicht mit dem Bor legieren. **(D. R. P. 245 197.)** Nach **Weintraub (Zeitschr. f. angew. Chem. 1916, III, 33)** bringt man das Gemenge von Boroflux und Holzkohle auf den Boden des Schmelzgefäßes und stürzt das geschmolzene, auf 1250° überhitzte Metall auf. Wenn man für gute Bedeckung der Schmelze mit Holzkohle sorgt, erhält man Metall von guten mechanischen Eigenschaften und einem elektrischen Leitvermögen von mehr als 90% des Matthiesenstandard. Auch Borcarbid und überhaupt Borverbindungen in einer Oxydationsstufe unter jener des Anhydrites sind geeignet. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 54.)**

Als Desoxydationsmittel zur Gewinnung verschiedener Metalle, z. B. des Kupfers, eignet sich besonders das Bor in Legierung mit reinstem Kupfer. Die Kombination hat gegenüber dem Zink oder Magnesium den Vorteil sich mit dem Kupfer nicht zu legieren und schon in der Menge von 1—3% sehr reine und leitfähige Kupfergüsse zu liefern. **(Chem. Zentr.-Bl. 1920, II, 599.)**

Ein sehr verwendbares desoxydierendes Flußmittel für Kupfer und Kupferlegierungen erhält man nach **W. R. Hodgkinson** durch Mischen von 1 Mol. Calciumcarbid mit 2 Mol. Borax oder Kochsalz. Man gewinnt so völlig blasenfreie Gußstücke. Ebenso lassen sich Metallhaloide mit Hilfe von Carbid, besonders bei Zusatz von Bariumchlorid oder Borax sehr gut reduzieren. Man verfährt dann zur Herstellung von Legierungen des Kupfers mit Mangan, Cer, Tantal oder Titan oder bei Manganlegierungen mit Wismut, Zinn, Kobalt oder Nickel in der Weise, daß man die Haloidsalze mit der berechneten Menge Carbid mischt, für niedrig schmelzende Metalle noch Borax oder Salze als Flußmittel zusetzt und das Gemisch allmählich in den Tiegel einträgt, der heißer sein muß als das betreffende Calciumhaloid schmilzt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 36.)**

Zur unmittelbaren Herstellung von desoxydierten Legierungen des Kupfers setzt man die im Ofen eingeschmolzene Legierung der Wirkung eines regenerierbaren, sauerstoffentziehenden Mittels aus, das durch lose oder brikettierte Zusätze aus Metallspänen, Kohle, Cyankalium, Wasserglas, Borax oder ähnlich wirkenden Stoffen reaktionsfähig erhalten wird, wobei man die Schmelze so leitet, daß die Schlacke Alkalimanganosilicate enthält. **(D. R. P. 297 859.)**

Um Bronze zum Gießen in Metallformen geeignet zu machen, versetzt man die erhitzte Kupfermasse bei etwa 700—800° mit einer Zinn-Natriumlegierung, so daß das Natrium verdampft, die Temperatur der Schmelze auf 1100—1200° steigt und beim folgenden Gießen der Bronze zwischen ihr und der Gußform eine Dampfschicht entsteht, die das Festsetzen des Stücke an den Formrändern verhindert. **(D. R. P. 149 552.)**

Über die Herstellung von gesunden Kupfergüssen mit Verwendung von Magnesium zur Aufnahme des Sauerstoffes siehe **E. S. Sperry, Brass World 1905, 43.**

Eine 10% Magnesium enthaltende Kupferlegierung eignet sich als vorzügliches Desoxydationsmittel für den Messing- und überhaupt Kupferlegierungsguß. Bei sehr unreinen Metallen (auch Aluminium, Kupfer allein, Nickel oder Zink) setzt man vorteilhaft 0,2% der Legierung zu. **(J. T. Rooney, Chem. Zentr.-Bl. 1920, II, 671.)**

Zur Erzeugung gesunder Kupfergüsse setzt man dem geschmolzenen Kupfer kleine Mengen (etwa 1—2%) einer 8—10proz. Kupfertitanlegierung zu, so daß etwa 0,1—0,2% metallisches Titan eingeführt werden, und erhält so feinkörnige, dichte Gußstücke ohne Höhlungen, deren Zugfestigkeit und Elastizität das 4—5fache reiner Kupfergußstücke beträgt. Das Titan nimmt Sauerstoff und Stickstoff auf und reduziert die während des Schmelzens gebildeten Kupferoxyde. **(A. P. 905 232.)**

Zur Desoxydation der Bronze wird auch Mangan benutzt. Es werden ca. $^1/_4$—$^1/_2$% Mangan oder 3—6% Mangankupfer zugesetzt, von denen jedoch in der Bronze selbst nur Spuren zurückbleiben; keinesfalls dürfen mehr als 1,5% vorhanden sein, da sonst Festigkeit und Dehnung erheblich leiden.

219. Kupfer und Kupferlegierungen (Messing, Bronze, Neusilber) schmelzen und gießen.

Über das elektrische Schmelzen von Metallen, insbesondere von Kupfer und Kupferlegierungen siehe **E. Fr. Ruß, Chem.-Ztg. 1922, 672.** Vgl. **Gießerei-Ztg. 1921, 316.**

Die Schwierigkeit Kupfer fehlerfrei zu gießen, beruht nicht nur auf der raschen Sauerstoffabsorption des geschmolzenen Metalles, sondern auch auf der Bildung von Kupferoxyd, das beim Erstarren zwischen den Metallteilen zur Ablagerung gelangt und so die Leitfähigkeit des Metalles herabsetzt. Man verfährt zur Vermeidung dieses Übelstandes in der Weise, daß man das Kupfer unter möglichster Vermeidung der Oxydation unter einer Holzkohlendecke schmilzt und vor dem Gießen als Desoxydationsmittel etwas Silicium und weiter ein Flußmittel bestimmter Zusammensetzung zusetzt, das den Überschuß des Siliciums und gebildete Kieselsäure entfernt. **(D. F. Comstock, Zentralbl. 1919, II, 417.)**

Kupfer absorbiert nicht mehr als 1% Schwefel, jeder Überschuß scheidet sich beim Abkühlen als Kupfersulfür wieder aus. Schwefel verursacht Gußblasen, macht das Kupfer rotbrüchig, besonders wenn es gebogen wird, und verursacht in größerer Menge krystallinischen Bruch. **(E. S. Sperry,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 299.)**

Über Fortschritte in der Messinggießerei, die Verwendung der Ölfeuerung und von Preßluft, die Metallisierung von Holzformen nach dem Schoopschen Verfahren, die homogene und dichte Verbindung von Messing- und Aluminiumteilen, die Anwendung von Aluminiumbronzen für bestimmte Zwecke usw., siehe **E. A. Barnes** in **Metallurg. Chem. Eng. 1916, 578.**

Um hohle Messingkörper mit Gußeisen ausgießen zu können, hat **Atkins** das folgende einfache Verfahren angegeben: Die auszugießenden Hohlkörper werden in Wasser eingesetzt und dann erst mit dem flüssigen Eisen gefüllt. Da hierbei die Messingschale nicht heißer als 100° werden kann, so ist ein Schmelzen derselben nicht zu befürchten. Um Gewichte auf diese Weise herzustellen, bettet man die Messingschalen in Eisenfeilspäne, die wegen ihres hohen Wärmeleitungsvermögens ähnlich wie das Wasser wirken. **(Polyt. Notizbl. 1875, Nr. 3.)**

Messing- bzw. Bronzegüsse von Prägeschärfe erhält man durch Eingießen der gutflüssig geschmolzenen Gemenge von 100 Tl. Cu und 11 Tl. Sn bzw. 87 Tl. Cu und 13 Tl. Zn in aus fettem Formsand und Wasser angerührte Formen. **(Dingl. Journ. 162, 316.)**

Um die bläuliche Färbung von aus Messing gegossenen Dampfventilen oder anderen Stücken zu vermeiden, stellt man die Formkerne nach **S. Smith** aus Mehl her. **(Angew. Chem. 19, 245.)**

Ein Apparat zum Auffangen des beim Schmelzen von Messing entweichenden Zinkoxydes in herabträufelnder Schwefelsäure und zur Wiedergewinnung des Zinksulfates durch Konzentrierung der erhaltenen Lösung ist in **A. P. 910 982** beschrieben.

Zur Vermeidung von Oxydation beim Schmelzen von Messingabfällen soll die dem Luftzutritt ausgesetzte Oberfläche der Schmelze möglichst klein sein, und man soll unter Zusatz von 1% Aluminium bei möglichst niedriger Temperatur und schnell schmelzen. **(Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. 23, 977.)**

Zur Verminderung der Metallverluste beim Messingschmelzen im elektrischen Wechselstromofen dient eine von **F. Bensel** beschriebene Ofenkonstruktion, mit der es gelingt, bei der Herstellung von Messing, z. B. mit 30% Zinkgehalt die Zinkverluste auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Über die elektrische Schmelzung von Kupfer und Messing überhaupt und die bezüglichen Kostenberechnungen siehe **C. A. Hansen** bzw. **G. H. Clamer** und **C. Hering** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 55.** Vgl. **Metallurgie 9, 523.**

Über die Herstellung von Messing- und Kupferlegierungen im elektrischen Ofen in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre bei genau kontrollierter Temperatur, so daß sich kein oder nur wenig Zink verflüchtigt, siehe **A. P. 1 198 618.**

Zur möglichst wärmesparenden Herstellung von Messing mit Mangan- und Eisenzusatz verschmilzt man zunächst 2 Tl. Kupfer und 1 Tl. Mangan bei etwa 865°, trägt diese Legierung in das geschmolzene Kupfer ein und fügt mit dem Zink etwa 10—20% einer bei etwa 700° geschmolzenen Zinn-Eisenlegierung zu. Letztere ist leichter legierbar als geschmolzenes Eisen und ermöglicht das Arbeiten schon bei etwa 1100°, statt wie sonst bei 1520°. **(Z. f. Metallogr. 10, 55.)**

Das von Benvenuto Cellini angegebene Hohlgußverfahren mit verlorener Wachsform und die neuzeitliche Bronzegießmethode nach einem mit Formsand bedeckten Gipsmodell beschreibt **Neumann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2025.**

Über ein Verfahren zur Erzeugung nicht schwindender Bronze- und Kupfergüsse, deren Festigkeit jener der Stahlgüsse überlegen sein soll, siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 106, 155.**

Zur Erzeugung fehlerfreier Güsse aus Manganbronze schmilzt man das Metall unter einer Holzkohlendecke in einem mit breitem Ausguß versehenen Tiegel bei einer Temperatur, die dann zum Guß die richtige Höhe hat, wenn das ruhigschmelzende Metall nicht raucht. Bei derart vorsichtigem Schmelzen und Vermeidung von Überhitzung, die sich sonst durch Bildung gelber Krystalle in der Mitte der Manganbronzegüsse äußern würde, genügt ein Zinküberschuß von 1—1,5% zum Ausgleich des verdampften Zinks. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 148.)**

Bei der Herstellung von Kupfer-Zinnlegierungen ist es sehr wichtig, zu hohe Gießhitze und ebenso zu heiße Formen zu vermeiden, da sich in beiden Fällen die Abkühlung verlangsamt, Poren und oxydische Fäden auftreten und das dann sauerstoffreichere Metall spröde wird. Man kann diese, durch den veränderten Gefügezustand bedingte Sprödigkeit durch Ausschmieden bei Zimmerwärme und nachfolgendes kurzes Ausglühen bei niederer Temperatur beheben. **(E. Heyn** und **O. Bauer, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 31, 158.)**

Nach einer verbesserten Methode des Gießens von Altrotguß, bei deren Anwendung man keinen Zusatz von neuem Kupfer und Zinn zu geben braucht, schmilzt man das Altmetall in einem Tiegelofen mit Ölfeuerung bis es gut flüssig am Rührstab nicht mehr hängen bleibt, schüttet Holzkohlenstaub auf, bläst weiter bis das Metall 1300° heiß ist, rührt gründlich um, entleert es in den rotglühenden Gießtiegel und setzt nun Stoffe zu, die, wie z. B. Mangankupfer, schon in geringen Mengen (0,3%) Sauerstoff aufzunehmen vermögen, legt dann vorsichtig weiter noch 1% vorsichtig auf 200° vorgewärmtes Zink in das Bad, rührt nochmal um, schäumt ab und gießt schnell. **(Z. Ver. d. Ing. 60, 801.)**

Zum Gießen von Neusilber bzw. einer Kupfer-Nickel-Zinklegierung legt man die Metalle (Cu und Ni) schichtweise einzeln übereinander in den Tiegel, bringt dann in der oberen Tiegelhälfte auf eine Holzkohlenschicht einen Barren von Messing oder Kupfer auf, deckt mit Holzkohle ab, schmilzt mit Koks als Brennstoff, setzt, sobald Verflüssigung eingetreten ist, das Zink zu, rührt durch und gießt möglichst heiß in Formen. **(R. v. Hutchinson, Zentralbl. 1919, II, 847.)**

Kupferlegierungen.

220. Literatur. — Kupfer-Zinnlegierungen (Bronze). Zusätze und Eigenschaften (Schmelzpunkte).

Hartmann, Kupfer und Zink, ihre Legierung zu Messing und Tomback. 1863. — Bibra, C. v., Bronze und Kupferlegierungen. Erlangen 1869. — Künzel, Bronzelegierungen. Dresden 1875. — Ledebur, Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke. 5. Aufl. Berlin 1919. — Gurnik, G., Das Messingwerk. Wien 1908. — Bischoff, Kupfer und seine Legierungen. Berlin 1865. — Müller, Bronzefabrikation. Wien 1877. — Japing, E., Kupfer und Messing. 2. Aufl. Bearbeitet von H. Krause. Wien und Leipzig 1912.

Die wichtigsten Kupferlegierungen sind: Bronze, Messing und Neusilber; über die Speziallegierungen von Kupfer, Bronze und Messing mit Mangan, Silicium, Chrom, Wolfram und Vanadium siehe **J. Escard, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1910, 201** und **215.**

Wertvolle Tabellen, die eine große Zahl technisch verwertbarer Kupferlegierungen ihrer Zusammensetzung und ihrer Verwendungsart nach enthalten, veröffentlichten **Karmarsch** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 709** und **Bolley in Dingl. Journ. 129, 438.**

Eine Anzahl von Bronzelegierungen, die in der französischen Marine und im französischen Eisenbahnbau Verwendung fanden, ist zusammengestellt in der **Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1879, 244.**

Eine sehr ausführliche Untersuchung über Legierungen des Kupfers mit Zink, Zinn und anderen Metallen von **M. Levitzky** findet sich in **Zentralbl. 1880, 208.**

Über die technisch wichtigen Legierungen von Kupfer-Zinnbronze mit Blei, Zink, Phosphor, Mangan, Aluminium und Eisen, siehe die Ausführungen von **A. M. Blob** in **Metallurg. Chem. Eng. 12, 461.**

Bronze ist eine kupferreiche Zinnlegierung. Sie übertrifft das Kupfer, besonders nach Hinzufügung geringer Mengen anderer Metalle, durch die leichtere Gießbarkeit, besseren Klang und größere Härte, die Spezialbronzen sind jedoch häufig weniger dehnbar und fest, so daß sie sich zur mechanischen Bearbeitung weniger eignen als das Kupfer selbst.

Die Verwendung der Bronze, die als reine Kupfer-Zinnlegierung viel seltener erzeugt wird als ihr Gemisch mit anderen Metallen, reicht in vorgeschichtliche Zeit zurück. Der Name Bronze (italienisch bronzo) stammt aus dem Mittelalter, vorher gebrauchte man die Bezeichnung „Erz". Sie wurde früher durch Schmelzen im Tiegel, später meist durch Schmelzen im Flammofen hergestellt.

Die Beschränkung der Bezeichnung Bronze auf Kupfer-Zinnlegierungen ist zu eng, vor allem aus dem Grunde, weil billige Legierungen häufig wertvollere Eigenschaften besitzen als die reinen Bronzen. In **Gießereiztg. 16, 188** (vgl. auch ebd. **65** u. **153**) wird daher empfohlen, alle Legierungen mit 50—75% Kupfer als Gelbbronze, alle kupferreicheren als Rotbronze zu bezeichnen und innerhalb dieser Gruppen Unterbezeichnungen, ausgehend von den Festigkeitswerten, zu schaffen.

Die wichtigsten Legierungen werden im folgenden nach einem Vorschlag **W. Rosenhains, Chem. Ztg. 1912, 485** benannt, und zwar so, daß unter Messing alle hauptsächlich aus Kupfer und Zink bestehenden, unter Bronze alle aus Kupfer und Zinn bestehenden Legierungen verstanden sind; dementsprechend ist dann z. B. Manganmessing eine manganhaltige Kupferzinklegierung.

Zur Frage der Normung von Messing und Bronzen äußert sich **Schultz** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1922, Nr. 11.**

Schon kleine Mengen Zinn genügen, um die Eigenschaften des Kupfers erheblich zu ändern. Ein Zusatz bis zu ca. 20% Zinn erhöht Festigkeit und Härte, schließlich bis etwa zum Dreifachen. Ein höherer Zusatz aber verringert sie wieder. Da mit der Zinnmenge auch die Sprödigkeit wächst und die Farbe viel heller wird, bilden 20% das Maximum des Zinnzusatzes.

Über Herstellung der zugfestesten (5062 kg/qcm), 80% Kupfer enthaltenden Bronze und über jene einer Bronze mit 90% Kupfergehalt, deren Ausdehnungsfähigkeit die größte ist (40%), siehe **D. Bancroft**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1330.**

Nach E. P. 4409/12 schmilzt man zur Herstellung von Kupferlegierungen das Zinn unter einer Decke von wasserfreiem Bortrioxyd und das Kupfer in Gegenwart von reduzierenden Stoffen.

Ein Teil des Zinns wird oft durch Zink ersetzt, dadurch wird die Bronze billiger, die Neigung zur Saigerung vermindert, die Schmelztemperatur erniedrigt, die Gußfähigkeit erhöht und der Farbton wird wärmer. Zinkzusatz in höherem Maße verursacht jedoch Mißfärbung der Patinaschicht, auch darf Zink jenen Bronzen nicht zugesetzt werden, die hart sein sollen ohne Sprödigkeit zu zeigen.

Bronzen mit Zinkzusatz haben, wenn nicht 2% überschritten werden, eine etwas höhere Proportionalitätsgrenze und Bruchfestigkeit. **Guillet** gibt folgende Zahlen bei einer Bronze mit ca. 10% Sn:

Cu	Sn	Zn	Proport. Grenze	Festigkeit	Dehnung
90,34	9,62	0,04	11,6	27,4	24,5
90,45	8,93	0,62	12,5	28,4	23,5
90,24	6,90	2,86	10,0	22,7	27,5
91,36	4,52	4,12	6,5	16,4	16,5

Blei wird nur in ganz geringen Mengen beigefügt, namentlich bei Bronzen, die mit schneidenden und feilenden Werkzeugen bearbeitet werden. Blei macht die Bronze spröde und deshalb lösen sich die Späne leichter von den Schnittkanten. Geeignet sind Bleibronzen für Maschinenlager.

Durch den Zusatz von Phosphor, Mangan und Zinn werden Zerreißfestigkeit und Härte des Kupfers in gleicher Richtung, und zwar am stärksten durch Phosphor, dann durch Zinn und schließlich durch Mangan erhöht, während sich die elektrische Leitfähigkeit und das spezifische Gewicht in der erstgenannten Reihenfolge vermindern. Bei geglühtem Kupfer wirken hingegen Zinn und Mangan stärker als Phosphor auf die Härte ein, wie überhaupt das Ausglühen in jedem Falle die Festigkeit und Härte erniedrigt und die Dehnung erhöht. **(E. Münker, Metallurgie 9, 185.)**

Zur Herstellung von Bronze, die sich hämmern läßt, setzt man der geschmolzenen Kupferzinnlegierung nach E. P. 3188/81 sauerstoffbindende Mittel, wie z. B. Mangan, Phosphorkupfer oder Phosphormangan zu.

Siliciumbronze ist wegen ihres Widerstandes gegen Korrosion besonders für elektrische Zwecke geeignet, Aluminium wirkt härtend, soll aber den Kupferzinnlegierungen nur in geringen Mengen beigegeben werden. Näheres findet sich in einem Referat über eine Arbeit von A. H. Hiorus, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 440. Verfasser verlangt für die häufig recht wenig Zinn enthaltenden modernen Aluminiumlegierungen die Bezeichnung: Spezialbronzen.

Über den Einfluß des Zusatzes von 1—2% Aluminium auf die Eigenschaften von Messing und Bronze siehe **Dingl. Journ. 182, 306.**

Die ungefähren Schmelzpunkte einiger technischer Kupferlegierungen bestimmten **H. W. Gillett** und **A. B. Norten** (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 208**):

	Cu	Zn	Sn	Pb	Schmelzpunkt
Kanonenmetall I	88	2	10	—	995
Kanonenmetall II	85,4	1,9	9,7	3,0	980
Rotmessing	85	5	5	5	970
oder	81,5	10,4	3,1	5,0	980
Bleibronze	80	—	10	10	945
Zinkbronze	84,6	5,0	10,4	—	980
Halb gelb, halb rot	75,0	20	2	3	920
Gußgelbmessing	66,9	30,8	—	2,3	895
Schiffsmessing	61,7	36,9	1,4	—	855

221. Antike, Denkmal-, Japan- (Gold-), Kunstgewerbebronze, Spiegel-, Kanonen-, Glockenbronze.

Je nach dem Verwendungszweck unterscheidet man Münzen-, Spiegel-, Geschütz-, Glocken-, Maschinenbronze, Bronze für Kunstguß usw., die häufig, z. B. in letzterem Falle, außer Kupfer und Zinn noch bis zu 20% Zink und bis zu 3% Blei enthalten.

In einer sehr instruktiven Arbeit über Chemie und Archäologie verbreitet sich **B. Neumann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2019** über antike Kupferlegierungen, die Gewinnung des Kupfers, der Kupfersorten und Legierungen des Altertums, über die Zusammensetzung der Metallkompositionen, die Technik der Gießerei bei den Alten, die Patinabildung auf antiken Bronzen und die Nutzanwendung der chemischen Untersuchung in Fragen der Echtheit, des Ursprunges und der Herstellungszeit des betreffenden Kunstwerkes.

Eine prähistorische Bronze aus der Höhle von Caugeril (Dordogne), in Farbe dem Glockengut ähnlich, bestand aus 85,98 Tl. Kupfer, 12,64 Tl. Zinn, 1,09 Tl. Blei und 0,51 Tl. Zink; die das Metall bedeckende Patina, außen grün, von innen rot, enthielt: 57,27 Tl. Kupfer, 8,40 Tl. Zinn, 1,02 Tl. Blei, 0,46 Tl. Zink, 1,61 Tl. Eisen, 0,13 Tl. Kalk, 5,35 Tl. Chlor, 9,86 Tl. Ton, 4,40 Tl. Wasser, 7,25 Tl. Sauerstoff, 4,24 Tl. Kohlensäure. — Eine in Hindostan gefundene Statue des Buddha, deren Alter auf 3500 Jahre geschätzt wurde, war aus rohem Kupfer, enthaltend etwa 8% Eisen, gefertigt worden. Eine keltische, in Rußland gefundene Pfeilspitze ergab bei der Analyse einen Gehalt von 70,30 Tl. Kupfer, 24,53 Tl. Zinn und 5,20 Tl. Blei. **(Journ. f. prakt. Chem. 94, 314.)**

Zinkhaltige Bronzen kannten bewußt erst die Römer. Meist aber weist die antike Bronze einen hohen Bleizusatz auf, da man Blei vielfach für eine Abart des Zinns hielt. Die japanischen Bronzen erhalten viel Blei, da sie sich dadurch leicht durch chemische Mittel schwarz färben lassen.

Ein Beweis für die hohe Blüte, in der sich im vorchristlichen Zeitalter die chemische und technische Metallurgie befand, ist darin zu erblicken, daß die Analyse eines aus jener Zeit stammenden Prägestempels, einen Gehalt von 69,85% Kupfer und 22,51% Zinn ergab, entsprechend der heute als härteste Kupfer-Zinnlegierung bekannten Komposition. Die Festigkeit einer derartigen Legierung mit mehr als 25% Zinn wird stark verringert, während eine Legierung mit etwa 20% Zinn bei 600° so geschmeidig wird, daß man ihr die feinsten Formen geben kann ohne sie völlig zu schmelzen. **(C. Zenghelis, Chem.-Ztg. 1907, 1116.)**

Den von **F. Henrich** und **P. Roters** ausgeführten Analysen zufolge bestand eine römische silberfarbige Bronze aus rund 74% Kupfer, 24% Blei und 2% Zinn, ein dunkleres Metallstück enthielt 85% Kupfer, 14% Blei und 1% Zinn. Die Patina eines 97% Kupfer, 2,4% Zinn und 0,3% Blei enthaltenden bronzefarbigen Ringes bestand aus 32,64% Kupfer, 2,39% Zinn, 0,27% Blei und 6,66% Kohlensäure. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1322.)**

Die in der Technik unter dem Namen Bronze zusammengefaßten Legierungen sind ihrer Zusammensetzung nach weit von den ursprünglichen Kupfer-Zinnlegierungen entfernt. Auf dem Verwendungsgebiete für künstlerische Zwecke versteht man hingegen heute noch unter Bronze eine Kupfer-Zinnlegierung mit etwa 20% Zinn von ganz bestimmten Eigenschaften. Die Normalbronze für öffentliche Kunstdenkmäler braucht allerdings nur 8% Zinn zu enthalten, doch sind ihr dagegen Zusätze beigegeben, die entweder metallischer oder auch metalloidischer Art, die Patinabildung günstig beeinflussen. In einer Studie über die Wirkung verschiedener derartiger Bronzezusätze fand **H. v. Miller,** daß sich die Schwindung der Bronze bei Gegenwart von Zinn nur durch mindestens 10% Zink verhindern läßt, während Aluminium, Silicium, Eisen und Nickel den Schwindungskoeffizienten vergrößern. Kobalt, Nickel und Mangan erhöhen, Antimon und viel Zink erniedrigen die Festigkeit der Bronze, ihre Bearbeitbarkeit wird ebenso durch Mangan und Nickel erschwert, während bis zu 2% Blei die Bearbeitung durch Bohren, Schneiden, Meißeln und Ziselieren begünstigen. Zink und Aluminium schwächen die Patinabildung, Kobalt, Nickel, Antimon, Eisen, Silicium und Phosphor erhöhen sie. Schließlich erhöht ein Zusatz von Wolfram, Nickel, Eisen, Mangan und Kobalt den Erstarrungspunkt der Normalbronze beträchtlich. **(Metallurgie 9, 63.)**

Kunstbronze, wegen ihrer Widerstandsfähigkeit und weil sie leicht mit feinen Werkzeugen zu bearbeiten ist, für Denkmäler, Statuen, Gitter, Türen usw., verwendet, enthält 5—8% Zinn, bis 10% Zink und bis 3% Blei neben dem Kupfer. Der Löwe auf dem Burgplatz in Braunschweig aus dem 12. Jahrhundert ist zusammengesetzt aus: 81% Cu, 10% Zn, 6,5% Sn, 2,6% Pb. Das Material des Denkmals Friedrichs des Großen in Berlin besteht aus 88,3% Kupfer, 9,5% Zink, 1,4% Zinn und 0,7% Blei, während die Münchener Bavaria aus 91,55% Kupfer, 5,5% Zink, 1,7% Zinn und 1,3% Blei gegossen wurde. Die zinnreichsten Legierungen mit 5,82 bzw. 6,16% Zinn wurden beim Guß des Großen Kurfürstendenkmals und des Potsdamer Germanicus (89,78% Cu, 2,35% Sn, 1,33% Pb) verwendet. Auch das 1585 aufgefundene Bildniswerk Mars und Venus (München) enthält neben geringen Mengen Zink und Blei und 94,12% Kupfer 4,77% Zinn. **(Neumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2024.)**

Über die Verwendung der verschiedenen Bronzearten zur Herstellung kunstgewerblicher Objekte und Münzen siehe **S. Elster, Dingl. Journ. 212, 156.** Als Normalbronze bezeichnet der Verfasser eine Legierung aus $86^2/_3$ Tl. Kupfer, $6^2/_3$ Tl. Zinn und je $3^1/_3$ Tl. Blei und Zink. Diese Bronze soll sich durch große Gleichmäßigkeit, Zähigkeit, Festigkeit und geringe Oxydierbarkeit auszeichnen.

Die Japaner verwenden zu ihren kunstgewerblichen Arbeiten nach **R. Rumpelli, Dingl. Journ. 183, 289,** meist Bronze, während Messing im indischen Kunstgewerbe beliebter ist. Von den in Japan am häufigsten angewandten Legierungen des Kupfers seien erwähnt: Shin-chiu, die aus Messing mit etwa 30% Zink und 70% Kupfer besteht, und das Glockenmetall „Karakane", eine eisenhaltige Bronze. Man erhält ferner „Shakdo", eine Legierung für Degen und Schwertscheiden, aus Kupfer und 1—10% Gold, „Gin-shy-bu-ichi" ist eine Kupferlegierung mit 30—50% Silber usw.

Andere japanische Bronzen, enthaltend z. B. 4,36 Tl. Zinn, 12,29 Tl. Blei, 76,53 Tl. Kupfer, 6,58 Tl. Zink und 0,33 Tl. Eisen, sind unserem Messing ähnlich gefärbt und repräsentieren eine eigentümliche Bronzeart, die sich von unserer Bronze namentlich durch den hohen Bleigehalt

unterscheidet. Auch der Gehalt an Zink ist in letzteren gewöhnlich bei weitem geringer und wird nur selten höher angetroffen. **Morin** betrachtet den Bleigehalt als Ursache der schwarzen Patina, welche die meisten dieser Gegenstände charakterisiert. **(D. Ind.-Ztg. 1874, 394.)** Vgl. **Dingl. Journ. 218, 274.**

Die japanischen Goldbronzen, enthaltend 4,16 (0,12) Tl. Gold, 0,08 (43,93) Tl. Silber und 95,77 (51,10) Tl. Kupfer, sind entweder hellrot mit einer bläulichschwarzen, glänzenden Patina auf einer Seite der Oberfläche oder grau, fast silberweiß mit einem leisen Stich ins Gelbe. **(D. Ind.-Ztg. 1874, 390 u. 394.)**

Eine aus 5% Zinn, 83% Kupfer, 10% Blei und 2% Zink geschmolzene Legierung ist in allen Punkten der chinesischen Bronze ähnlich. Wie diese zeigt sie denselben feinkörnigen Bruch von grauer Farbe und denselben Glanz, und nimmt, in einer Muffel erhitzt, in kurzer Zeit jene matte, schwarze Patina an, die den Japanbronzen eigen ist. Es ist jedoch zu beobachten, daß bei zu heißem Guß besonders dicker Gegenstände während des Erkaltens in der Form eine Art Saigerung eintritt und das Gußstück mit zahlreichen Pünktchen einer weißen Legierung bespickt aus der Form hervorgeht. Eine solche schwache Saigerung tritt auch ein, wenn man die Bronze in einer Muffel wieder erhitzt; es erfolgt Oxydation, die Anlaß zur Bildung jener festanhaftenden dunklen Patina gibt. **(H. Morin, Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 530.)**

Über japanische Bronzen siehe auch den Artikel von **P. Martell in Techn. Rundsch. 1909, 161.**

Die Zusammensetzung japanischer Kunstbronzen, die je nach dem Gold- bzw. Silbergehalt bläulich schwarze bzw. graue Patinaüberzüge haben, ist in **Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1118** beschrieben.

Über die Zusammensetzung alter chinesischer und japanischer Bronzewaffen berichtet **M. Chikashige** in **Journ. Chem. Soc. 117, 917.**

Ein Verfahren zur Herstellung kunstgewerblicher Objekte in Indien aus der sog. Biderylegierung (123,6 Tl. Zink, 4,6 Tl. Kupfer, 4,14 Tl. Blei, geschmolzen unter einer Harz-Wachsschicht) beschreibt **Heine** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1852, 1230.** Die aus dieser Legierung hergestellten Gefäße werden durch Abreiben mit einer wässerigen Kupfervitriollösung schwarz gefärbt, worauf der Künstler die Zeichnung eingräbt und die Vertiefungen mit Gold und Silber inkrustiert.

Die zu Kunstzwecken verwendete, leicht gießbare und leicht ziselierbare sog. französische Bronze hat nach **S. Périss**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 85, 187** die Zusammensetzung: 91,0 Tl. Kupfer, 5,5 Tl. Zink, 2,0 Tl. Zinn und 1,5 Tl. Blei. Die häufig bis zu 40% Zink enthaltenden Imitationen lassen sich zwar auch leicht bearbeiten, sind aber weniger widerstandsfähig.

Die Verwendung des Kupfers und seiner Legierungen zu kunstgewerblichen Arbeiten bespricht schließlich **C. Schirek** in **Metallarb. 1886, 337.**

Die Kanonenbronze aus 90% Kupfer und 10% Zinn findet fast keine Anwendung mehr. Sie wurde ersetzt durch den besseren 2—3 proz. Nickelstahl. Ebenso wird Bronze kaum noch zu Spiegeln benutzt, wie das im Altertum allgemein geschah. Die Spiegelbronze enthielt 30—33% Zinn, um sie hellfarbig zu machen und dadurch die Spiegelungsfähigkeit zu erhöhen.

Nach **Sollit** besteht eine besonders zur Herstellung von Spiegeln für Reflektoren geeignete Metallegierung aus 32 Tl. Kupfer, 15,5 Tl. Zinn, 2 Tl. Nickel und etwas Arsenik oder Silber zur Verhütung der Oxydation des Zinns während des Schmelzens. **(Dingl. Journ. 130, 155.)**

Eine Legierung, die zur Herstellung von großen Hohlspiegeln dienen kann, besteht nach **G. A. Boeddicker, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 131** aus (%) 70,24 Kupfer, 29,11 Zinn, 0,38 Zink, 0,10 Eisen, 0,01 Blei und 0,01 Nickel.

Glockenbronze, die hart sein muß, aber nicht spröde sein darf, enthält deshalb verhältnismäßig viel Zinn und möglichst wenig andere Bestandteile.

Nach **Schafhäutl, Ref. im Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1855, 33** ist die Legierung aus 78 Tl. Kupfer und 22 Tl. Zinn die beste Mischung für Glockenmetall, die durch andere Zusätze (Zink, Blei) nicht verbessert wird, im Gegenteil sind solche Zusätze geeignet die Reinheit des Tones zu beeinträchtigen. Doch ist diese Legierung so spröde, daß sie auf der Drehbank nicht mehr bearbeitbar ist, die Glocke muß also den Ton durch den Guß, die Form und die Metallmischung erhalten, wobei der Durchmesser der Glocke, ihre Dicke, Elastizität und ihr Gewicht die wesentlichste Rolle spielen. Ein Silberzusatz zur Glockenspeise hat gar keinen Zweck und das in früheren Zeiten zur Herstellung der Glocken gestiftete Silber wurde, wie aus den Analysen verschiedener Glockenmetalle hervorgeht, nicht zugegeben, sondern wohl in den meisten Fällen unterschlagen.

Hellklingende Glockenlegierungen, z. B. für Schlittenschellen, bestehen aus 80 (85)% Kupfer und 20 (15)% Zinn. **(D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 24.)**

Die Gonggons oder türkischen Becken bestehen aus einer Legierung von 80% Kupfer und 20% Zinn. Die Legierung läßt sich bei Dunkelrotglut leicht walzen, hämmern und schneiden, zeigt im Bruch gleichmäßige und feinkörnige Beschaffenheit wie Stahl und läßt sich mit dem Lot der Goldarbeiter löten. Den guten Klang erhält sie jedoch nur durch Heißbearbeitung, kalt gehämmerte Stücke klingen nur schwach. **(Dingl. Journ. 195, 75 u. 529.)**

222. (Kupfer-Zinn)-Alkalimetall-, Zink-, Eisen-, Blei- und Kupfer-Bleilegierungen.

Zur Herstellung zinnhaltiger Legierungen von Kupfer oder Eisen mit Natrium oder Kalium bindet man das Alkalimetall an das Zinn und gießt in die flüssige Zinn-Alkalimetalllegierung flüssiges Eisen bzw. Kupfer in dünnem Strahle ein. Die Eisenlegierung ist zinnfrei, da das Zinn hier nur als Überträger dient, jene des Kupfers enthält zugleich alles Zinn. **(D. R. P. 240 452.)**

Ein Zusatz von höchstens 2% Zink verbessert die Eigenschaften der Bronzen, Blei verursacht häufig die Bildung kleiner Blasen, die mit Bleikryställchen gefüllt sind, doch eignet sich eine Legierung von 84 Tl. Kupfer, 8 Tl. Zinn, 8 Tl. Blei unter evtl. Zusatz von Nickel, wenn der Bleigehalt höher ist, für Lagermetalle.

Eine Anzahl Bronzezusammensetzungen (z. B. aus 82—90% Kupfer, 10—22% Zinn und 2% Zink) ist in **Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1879, 244** mit Angabe der Verwendungsarten beschrieben.

Automobilbronzen. Die in Amerika angenommenen Legierungen für Beanspruchung bei großem Druck und hohen Umlaufszahlen bestehen aus 87—88% Kupfer, 9,5—10,5% Zink und 1,5—2,5% Zink. Gegenüber dieser Automobilbronze von 24,60 kg Festigkeit besteht die Legierung für schwer beanspruchte Getriebe aus 88—89% Kupfer, 11—12% Zinn und 0,15 bis 0,30% Phosphor. **(Stahl u. Eisen 33, 535.)**

Nach Angaben in **Dingl. Journ. 159, 211** sind die Legierungen aus 8 Tl. Kupfer, 4 Tl. Zinn und evtl. 1 Tl. Zink oder Blei besonders hart und spröde und als Auflagemetall für Kompositionsfeilen geeignet.

Die in der Zeugdruckerei verwendeten Walzen bestehen nach **J. Dépièrre** und **P. Spiral, Chem. Ind. 1883, 98** aus etwa 86 Tl. Kupfer, 14 Tl. Zinn und 2 Tl. Zink, während das zugehörige, französische Rakelmetall 78,75 Kupfer, 12,5 Zink und 8,75 Zinn enthält. Eine vollständig andere Zusammensetzung hat nach den Untersuchungen der Verfasser das Material mancher englischer Walzen (z. B. 5,6 Kupfer, 78,3 Zink, 15,8 Zinn).

Die deutschen Kupfermünzen bestanden aus 95% Kupfer, 4% Zinn und 1% Zink. **(Trenkner, Chem.-Ztg. 37, 389.)**

In **Chem. Zentr.-Bl. 1859, 481** macht **F. A. Genth** eingehende Mitteilungen über die Zusammensetzung der damals üblichen chinesischen Kupfermünzen.

Nach einer Notiz in **Dingl. Journ. 133, 400** besteht eine geeignete Legierung, die besonders temperaturunempfindlich ist und sich für Messinstrumente eignet, aus 16 Tl. Kupfer, $2^1/_2$ Tl. Zinn und 1 Tl. Zink.

Über die Darstellung der Admiralitätsbronze aus 88% Kupfer, 10% Zinn und 2% Zink, besonders was die Schmelz- und Gießtemperatur betrifft, siehe das Ref. in **Zentralbl. 1919, II, 178.**

Bei einem Eisengehalt zwischen $1—1^1/_2$% soll der Bronzeguß härter und blasenfreier werden, die Schwindung aber wird bedeutend größer. Der Farbton geht etwas ins Graue, die Patina wird sehr dunkel und spielt ins Blaue.

Nach **D. R. P. 22 620** kann man die Zähigkeit und Härte von Bronze und Messing durch Zusatz kleiner Mengen (bis zu 9%) Eisen wesentlich erhöhen.

Glockenmetall mit schönem Klang erhält man durch Legierung einer Schmelze von 72 Tl. Kupfer und 26,5 Tl. Zinn mit 1,5 Tl. Eisen in Form von Weißblechabfällen, wobei zur Vermeidung von Bildung von Eisenknötchen gelbes Blutlaugensalz als Flußmittel zugesetzt wird. Dieses eignet sich auch in der Menge von etwa 450 g mit weißem Sand, Soda und 115 g Borax als Flußmittel für 45 kg einer Glockenspeise, die aus 4 Tl. Kupfer und 1 Tl. Zinn besteht. Letzteres wird der mit dem Flußmittel verrührten Kupferschmelze in einem Graphittiegel zuletzt zugesetzt. **(Ch. H. Poland,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1002.)**

Zur Herstellung bronzeähnlicher Legierungen, die in der Hitze bearbeitet sind, behandelt man Schmiedeeisen, dem man eine möglichst große Oberfläche gegeben hat, nach **D. R. P. 105 060** während 2—3 Tagen in einem verschließbaren Gefäß mit einer Lösung, die 5% neutrales und 5% saures Ammoniumcarbonat, ferner 1,5% Harnstoff enthält unter zeitweiligem Einpressen von Kohlensäure in die Lösung. Die auf diese Weise mit einer dünnen Schicht von Eisencarbonat und organischen Eisensalzen überzogenen Eisenstückchen werden gespült, getrocknet und bei Luftabschluß erhitzt, so daß sich eine dünne Schicht stickstoffhaltigen Eisencarbides bildet. Man läßt nun auch bei Luftabschluß erkalten und erhitzt sodann 5 kg dieses Carbideisens während 15 Minuten mit einer aus 97% Zinn und 3% Zink bestehenden Legierung über den Schmelzpunkt dieser letzteren, gießt die Zinn-Zink-Eisenlegierung von den unangegriffenen Eisenstücken ab, läßt sie erkalten und verschmilzt 50—20 Tl. dieser in Stücken zerschlagenen Legierung mit 50—80 Tl. Kupfer. Nach dem Abkühlen der Schmelze erhält man je nach der Herstellungsweise verschieden gefärbte Bronzen von verschiedenen physikalischen Eigenschaften, aber gleich guter Bearbeitbarkeit in der Hitze.

Sauerstoffhaltiges Kupfer kann, ohne rot- oder kaltbrüchig zu werden, viel mehr Blei enthalten als Kupfer ohne Sauerstoff, doch muß man bei einem Gehalt von 0,2% Blei die Walzkuchen äußerst vorsichtig erhitzen, da sie sonst Neigung zum Rotbruch zeigen. Für Platten zu dünnen Blechen wird Kupfer mit 0,1% Blei verwendet und auch Messing, besonders solches, das gedreht und gefeilt werden soll, wird vorteilhaft unter geringem Bleizusatz hergestellt, wobei

man nicht von bleihaltigem Kupfer ausgeht, sondern reinem Kupfer die nötige Bleimenge zusetzt. **(A. Westmann, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1903, 655.)** Unter normalen Verhältnissen soll sich übrigens Blei nur mit höchstens 1% Kupfer legierungsmäßig fest verbinden lassen. (S. dagegen u.)

Bei Herstellung einer aus annähernd gleichen Mengen Blei und Kupfer bestehenden Metalllegierung schmilzt man das Kupfer mit Salpeter, Weinstein und Calciumcarbonat als Flußmittel ein, und setzt der Schmelze vor Zugabe des Bleies etwas Phosphorzinn zu. **(D. R. P. 132 070.)**

Als säurefeste Bronzen für Sulfitzellstoffabriken haben sich besonders Kupfer-Zinn-Bleilegierungen bewährt, die jedoch, wenn sie säurefest sein sollen, kein Zink enthalten dürfen. Ebenso wirkt auch zur Härtung des Bleies zugesetztes Antimon insofern schädlich als das Hartblei das Aufreißen der Rohre begünstigt. Deltametall und Duranametall haben sich nicht bewährt. **(A. Klein, Wochenbl. f. Papierfabr. 51, 1915.)**

Zur Herstellung einer Kupfer-Bleilegierung schmilzt man nach **D. R. P. 132 070** zuerst das Kupfer, bestreut beim Beginn des Schmelzens die Kupferoberfläche mit einem pulverigen Gemisch von Holzkohle, Weinstein, Salpeter und Kalkstein und setzt ihm zu Beginn des Schmelzens als Flußmittel Phosphorzinn (20 Tl. Phosphor, 79 Tl. Zinn) in der Menge von $^1/_4$ bis zu 1 Tl. auf 55 Tl. Kupfer zu. Wenn die Legierung zäher oder härter werden soll, so setzt man außerdem 1—10% metallisches Zinn zu, schließlich erhält die geschmolzene Masse nach und nach unter fortwährendem Rühren einen Zusatz von 44% Blei, wobei die Temperatur konstant sinkt, bis sie am Schmelzpunkt des Bleies angelangt ist.

Blei und Kupfer lassen sich in verschiedenen Verhältnissen, z. B. 40 : 60, legieren, wenn man der auf anderem Wege nicht vereinigbaren Mischung der beiden geschmolzenen Metalle ein Gemenge von irgendeinem Bleioxyd mit Glaspulver in Frittenform zusetzt. **(D. R. P. 176 279.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Grundmetallfluß das einzuführende Metalloxyd und das Glaspulver getrennt oder im Gemisch jedoch in nicht gefrittetem Zustande unmittelbar zu. **(D. R. P. 186 316.)**

Die günstigsten physikalischen Eigenschaften zeigte nach Untersuchungen von **Staley** und **Karr** eine Legierung von 90% Kupfer, 6,5% Zinn, 3% Zink und 0,5% Blei. **(Zentralbl. 1920, II, 444.)**

Eine an der Luft unveränderliche Legierung, die zur Herstellung billiger Schmucksachen dient und die sich durch Behandlung mit Polysulfiden, Chlorarsen oder Chlorantimon schwarz färben läßt, besteht nach **Jacobi, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1874, 155** aus 70—73% Kupfer, 9—11% Zinn, 15—20% Blei und 0,5—1% Zink.

Früher viel verwendete Legierungen für Lokomotivenbau u. dgl. enthielten z. B.: 20 Tl. Kupfer, 4 Tl. Zinn, $^1/_2$ Tl. Antimon, $^1/_4$ Tl. Blei. Oder: 20 Tl. Kupfer, 6 Tl. Zink, 1 Tl. Zinn. — Für Feuerbüchsen: 17 Tl. Kupfer, 1 Tl. Zink, $^1/_2$ Tl. Zinn, $^1/_4$ Tl. Blei. **(Dingl. Journ. 113, 163.)**

Folgende Kompositionsmetalle für Dampfschieber usw. hatten sich seit Jahren im Gebrauch bewährt: Legierung für Dampfschieber: a) Kupfer 81,9%, Zink 3,3%, Zinn 14,8%; b) Kupfer 67,8%, alte Messingsiederöhren 22,0%, Zinn 10,2%. Für Pumpenkörper, Hahnen- und Ventilgehäuse: Kupfer 87,7%, Zink 10,7%, Zinn 1,6%. Für Stopfbüchsen, Ventilkugeln und Ventilkegel, Hahnwirbel: Kupfer 86,2%, Zink 3,6%, Zinn 10,2%. Für Hartlager und Exzenterringe: Kupfer 90%, Zinn 10%. Für Konus und Flanschen, die an Kupferröhren hart anzulöten sind: Kupfer 89,3%, Zink 10,7%. Für Kolbenringe, Maschinen- und Wagenachsenlager: Messingspäne 94%, Kupferspäne 6%. Sog. Messing, 1. Qualität: Kupfer 81,0%, Zink 14,3%, Zinn 4,7%; 2. Qualität: Kupfer 80%, Zink 16%, Zinn 4%; 3. Qualität: Kupfer 20%, alte Messingröhren 78%, Zinn 2%. Schlaglot zum Hartlöten: Kupfer 53,3%, Zink 46,7%. Kompositionen für Lokomotiven: Kupfer 10,6 (5,6)%, Antimon 15,7 (11,2)%, Zinn 73,7 (83,2)%. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 30.)**

223. Kupfer-Zink (Messing). Literatur, Allgemeines, Herstellung, Arten, Verwendung.

Zur Geschichte des Messings siehe die Ausführungen von **E. Reyer** in **Berg- u. Hüttenm. Z. 1883, 59.**

Eine ausführliche Abhandlung über die Geschichte des Messings bringt **B. Neumann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 511.**

Eine umfassende Arbeit über Kupfer-Zinklegierungen, die heute noch viel des Wissenswerten bietet, veröffentlichte **H. Storer** im Jahre 1860. **(Ref. im Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1860, 119.)**

Über Metallegierungen, besonders über die Legierung aus Kupfer und Zink, siehe **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1851, 188.**

Über die Art der festen Bestandteile, die sich durch gegenseitige Durchdringung von Zink und Kupfer bei Temperaturen bilden, bei denen beide Metalle und ihre Legierungen fest sind, berichtete **H. Weiß** in der Sitzung der Academie des Sciences vom 12. Juli 1920. **(Chem.-Ztg. 1921, 44.)**

Hergestellt werden Kupfer-Zinklegierungen durch Schmelzen der Metalle im Tiegel, da im Schacht- oder Flammofen von dem leicht oxydierbaren und flüchtigen Zink viel verloren gehen würde. Als Desoxydationsmittel werden Phosphor, Magnesium, Aluminium, Mangan usw. zugesetzt.

Über die Messingofenpraxis in den Vereinigten Staaten siehe **H. W. Gillett**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 86.**

Zur direkten Herstellung von Messing aus niedriggrädigen Zinkerzen erhitzt man sie in oxydiertem Zustande mit überschüssiger Kohle und Kupferstreifen oder Drehspänen bis zur völligen Absorption der Zinkdämpfe durch das Kupfer, ohne das Produkt zu schmelzen, während

6—10 Stunden auf 800—950°. Man erhält so in einer Operation Kupfer mit 10—20%, nach 3 bis 4 Operationen mit 40—45% Zink legiert. Das erhaltene Messing wird geschmolzen und zur Gewinnung eines Produktes von bestimmter Zusammensetzung mit den nötigen Mengen Kupfer bzw. Zink legiert. **(F. P. 479 599.)**

Die Mengenverhältnisse bei Herstellung des Messings schwanken zwischen 55—90% Kupfer und 45—10% Zink.

Härte und Festigkeit des Kupfers werden durch Zinkzusatz erhöht, aber nicht in dem Maße wie durch Aufnahme von Zinn, dagegen sind aber die Kupfer-Zinklegierungen billiger als die Bronzen. Bei 50% Zinkgehalt wird die Legierung so spröde und hart, daß sie nicht mehr bearbeitbar ist. Die Zugfestigkeit steigt bis zu einem Zinkgehalt von 45%, von da an fällt sie sehr rasch. Die Dehnung wächst bis etwa zu 30% Zink, die Elastizitätsgrenze ist bei Kupfer-Zinklegierungen niedrig, kann aber durch Zusätze erhöht werden. Bearbeitungsfähig durch Schmieden, Walzen, Ziehen, Pressen usw. in der Kälte sind die Kupfer-Zinklegierungen mit einem Zinkgehalt bis zu 35% (Tombak) in Kälte und Wärme, Legierungen mit 35—42% Zink, bei Rotglut Legierungen mit 42—48% Zink (Messing).

Messing aus 70% Kupfer und 30% Zink ist außerordentlich zäh und kalt gut, rotglühend jedoch schlecht bearbeitbar. Eine Legierung aus 60 Tl. Kupfer und 40 Tl. Zink besteht aus jener ersten Legierung und einem zweiten Bestandteil, der bei hoher Temperatur plastisch ist, so daß diese Legierung sich bei Rotglut walzen, stanzen und pressen läßt. Dieses 60 : 40-Messing ist auch bei gewöhnlicher Temperatur gut bearbeitbar. **(C. H. Desch, Zentralbl. 1920, IV, 645.)**

Schmiedbares Messing setzt sich nach **Dingl. Journ. 109, 397** zusammen aus 34,76 Tl. Zink und 65,03 Tl. Kupfer. Besser noch eignen sich Legierungen aus 33 Tl. Kupfer, 25 Tl. Zink, oder 33 Tl. Kupfer und 20 Tl. Zink.

Messing für Bleche oder Drähte darf nicht über 35% Zink und kein Wismut, Antimon, Arsen, Blei, Eisen enthalten, da sonst die Geschmeidigkeit zu sehr herabgesetzt ist. Dünnste Bleche enthalten 19—21% Zink, etwas stärkere 22—30%, Drahtmessing 28—35% Zink.

Unter „Gelbguß" versteht man Legierungen aus ca. 55—75% Kupfer und 45—25% Zink. Sie sehen gelb aus, sind sehr fest, ziemlich leicht bearbeitbar, namentlich wenn sie ein wenig Blei enthalten, und lassen sich gut gießen, da die Schmelzen dünnflüssig sind. Schmiedbar ist Messing in der Wärme, von ca. 35% Zinkgehalt ab bei Rotglut.

Eine geeignete Legierung für Güsse, die mit einem Lot aus gleichen Teilen Kupfer und Zink hart gelötet werden sollen, besteht z. B. aus 80 Tl. Kupfer und 20 Tl. Zink.

Gelbmessingsorten, die meist durch Erhitzen auf 355° spröde werden, so daß sie sich als Leitungsröhrenmaterial für überhitzten Dampf nicht eignen, verlieren diese Sprödigkeit, wenn man sie mit 0,03—0,1% Phosphor legiert. **(A. P. 887 540.)**

Tombak, der Name kommt vom malaiischen „tombaga" = Kupfer, denn diese Legierungen kamen im 17. Jahrhundert aus Siam und China nach Europa, sind Messingsorten mit 15—18% Zink, die rötlich aussehen (Rotguß) und wegen ihrer Dehnbarkeit und ihres goldähnlichen Glanzes zu unechten Schmucksachen verarbeitet werden.

In der folgenden Tabelle sind Zusammensetzung und Hauptverwendungsgebiete der Messing- und Tombaksorten aufgeführt:

Kupfer %	Zink %	
98	2	Talmi für Knöpfe usw.
93	7	„ „ Schmuckgegenstände
90	10	Hartlot für Eisen und Stahl
90	10	Tombak, goldähnlich
89	7,8	mit 2,5% Sn Lagermetall einer belgischen Lokomotive
86	14	Tombak zum Vergolden
87	13	„ „ Gießen
85,3	14,7	„ zu sog. Galanteriewaren, Flittergold
84,6	15,4	Nürnberger Blattgold
84	14	1% Sn, 1% Pb } Tür- und Fensterbeschläge
80	16	3% „ 1% „
80	17	3% „ Gewehrbeschläge
73,6	9	9,4% „ 7,1% Pb Achsenlager einer englischen Lokomotive
70	30	Hartlot für Eisen und Stahl
70—65	30—35	Gewöhnliches Messing, für Wasserhähne, Rohre usw.
70	30	} Armaturenmessing der Marine
66⅔	33⅓	
72	28	Patronenmessing
78	22	Messing für Tamtams
75,7	24,3	} Bristolmessing für Kunstguß, Uhrengehäuse, Tür- und Fensterbeschläge usw.
67	33	
61	39	
65	35	Feingußmessing
60	40	Muntzmetall für Schiffsbeschläge, Schraubenmuttern.

Gutes Patronenmessing enthält 65—75% reinstes Kupfer und 35—25% Zink und soll praktisch frei von Eisen, Blei und Arsen sein. Es wird in gußeisernen Formen vergossen. Die erhaltenen Blöcke werden dann durch Walzen in der Hitze auf die entsprechende Dicke gebracht. Die Herstellung von Patronenmessing aus einem Material, das 65—71% Kupfer, 29—33% Zink und 0,2—0,4% Verunreinigungen (darunter As, Sb, P und Cd nur 0,04—0,08%) enthält, wobei 50—65% Messingabfälle mitverwendet werden können, beschreibt **C. R. Barton** in **Eng. Min. Journ. 1916, 975.** Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 31, 255.**

In den Vereinigten Staaten benutzt man zur Herstellung der Patronenhülsen und Geschoßmäntel Messing mit 70% Kupfer und auch Geschosse wurden aus Messing mit 90% Kupfer oder aus Antimonbleilegierungen mit einem Mantel aus Kupfernickel 85 : 15 hergestellt.

Über die zum Bau von Aeroplanen in Betracht kommenden Metalle und Metallegierungen und deren Wärmebehandlung, besonders über die sehr feste, vielverwendete Legierung aus 83% Kupfer und 17% Zink siehe die umfassende Arbeit von **F. Grotts** in **Metallurg. Chem. Eng. 1918, 121 ff.**

Über die Herstellung von Zink-Kupferlegierungen (zinkhaltige Bronze, Tombak, Neusilber, Weißmetall oder auch Messing) durch kurzes Erhitzen einer angezündeten und verbrannten Mischung aus Zinkchlorid, Kupferoxyd und Calciumcarbid siehe die Habilitationsschrift von **v. Kügelgen**, zitiert von **W. Borchers** in **Angew. Chem. 1902, 642.**

224. Zusätze zum Messing. Übersicht.

Messinglegierungen mit Zusätzen von anderen Metallen werden benutzt, wenn große Härte und Festigkeit, gute Schmiedbarkeit und gute Bearbeitungsfähigkeit durch Drehen, Feilen, Bohren, Gravieren usw. und Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion notwendig sind. Messing mit sehr wenig Silicium hat eine erhöhte Festigkeit, Dehnbarkeit und Gußfähigkeit.

Aluminiumzusatz erhöht die Festigkeit des Messings ganz erheblich; wenn gleichzeitig der Zinkgehalt groß ist, so wird die Dehnung stark herabgesetzt: bei 40% Zink dürfen nicht mehr als 2% Aluminium, bei 33% Zink nicht mehr als 3,5% Aluminium zugesetzt werden. Meist werden Legierungen mit 70—64% Kupfer, 33—27% Zink und 1—3% Aluminium benutzt, und zwar als Material im Maschinenbau und im Schiffsbau wegen der Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser. Aluminiummessing darf kein Silicium enthalten, da es sonst sehr spröde wird. Die häufigsten Zusammensetzungen sind nach **Dammer** folgende:

Kupfer	68—70%	64—66%	58 —61 %
Zink	31—27%	33—30%	40,5—37,5%
Aluminium. . .	1— 3%	1— 4%	0,3— 1,5%

Blei wird dem Messing zugesetzt, um es für mechanische Bearbeitung durch Drehen, Hobeln, Feilen usw. geeigneter zu machen, denn durch Bleizusatz wird die Zähigkeit herabgesetzt, da das Blei nicht in Lösung geht, sondern zwischen den Kristallen aussaigert. Da aber dadurch auch die Bruchfestigkeit sinkt, darf Messing zur Drahtfabrikation kein Blei enthalten. Der Bleigehalt darf nach **Guillet** 3% in den besten Messingsarten 0,25% nicht überschreiten.

Pb %	Cu %	Bruchfestigkeit kg/qmm	Elastiz.-Grenze kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %	Stoßfestigkeit (Fremont)	Härte (Brinell)
0	60,0	31,9	8,1	47	59,6	12	56
3,0	59,9	29,2	9,8	12,5	10	5	69

Mehr als 2% Zinn wirken im Messing nachteilig, während 1—1,5% des Metalles die Seewasserbeständigkeit der Legierung erhöhen. Eisen erhöht die Messinghärte, beeinflußt die Farbe ungünstig und führt zu Gieß- und Walzschwierigkeiten. **(A. J. Franklin, Chem. Zentr.-Bl. 1919, IV, 456.)**

Manganmessing besitzt große Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser, Bruchfestigkeit und Elastizitätsgrenze sind erhöht, ebenso anfangs die Dehnung, diese nimmt aber später wieder ab. 4% Mn sollen nicht überschritten werden, da dann die Stoßfestigkeit abnimmt. Am meisten werden die Zusammensetzungen:

59—60% Cu,	41—40% Zn,	Spuren Mn
58—59% „	38—40% „	1—3% „

benutzt.

Cu %	Mn %	Bruchfestigkeit	Elastiz.-Grenze	Dehnung	Stoßfestigkeit	Härte
60	0	31,9	8,1	47	12	50
59,4	0,8	34,9	8,9	49	13	54
60,8	4,7	38,6	13,5	37	8	64

Manganmessingsorten werden vielfach im Maschinen- und Schiffsbau verwendet zu Schiffsschrauben, -steuern, Hintersteven, Torpedolanzierrohren, hydraulischen Zylindern, Wellen, Bolzen usw., in Form von Blechen zu Gegenständen, die höhere Temperaturen aushalten müssen.

Nickelmessing mit 3—6% Nickel ist sehr hart, mit 7—10% außerordentlich hart und kann als Ersatz von Neusilber dienen.

Von **L. Guillet** ausgeführte Versuche ergaben, daß ein Zusatz von Kobalt zum Messing keine Verbesserung der Eigenschaften des Metalles bedingt.

Eisenmessing hat erheblich erhöhte Festigkeit, ist bei Rotglut gut schmiedbar, findet m Schiffsbau Anwendung. Das Aichmetall hat die Zusammensetzung

60,2% Cu, 38,1% Zn, 1,6% Fe.

Arsen ist in Mengen von mehr als 0,02% schädlich und verursacht Risse beim Walzen. Unter diesem Prozentsatz verleiht es jedoch dem geschmolzenen Messing größere Flüssigkeit, liefert reinere Güsse und ein Metall mit hoher Dehnbarkeit, vermutlich wegen der Reduktion des Kupferoxydes, die beim Schmelzen eintritt. Dieser geringe Arsenikgehalt führt auch zu ausgezeichnet walzbarem Material. **(E. S. Sperry,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2134.)**

Durch Zusatz von bis zu 0,1% Wismut zum Rotguß werden dessen Gieß- und Bearbeitbarkeit sehr günstig beeinflußt, ohne daß die mechanischen Eigenschaften des Rotgusses leiden. **(J. Czochralski, Zeitschr. f. Metallkunde 1922, 170.)**

Messing mit Silberzusatz ist das Silberschlaglot.

Zinn macht das Messing sehr widerstandsfähig gegen Seewasser, solche Messingsorten werden daher im Schiffsbau verwendet. Wenn der Zinngehalt 1% überschreitet nimmt die Festigkeit der Legierung stark ab, deshalb werden meistens Materiale der Zusammensetzung: 60—62% Cu, 39—37,5% Zn und 1—1,5% Sn benutzt. **(Guillet.)**

Cu %	Sn %	Bruchfestigkeit	Elastiz.-Grenze	Dehnung	Stoßfestigkeit	Härte
59,42	0,72	34	11,3	40	13	67
59,35	1,29	34,3	12,5	35	7	74
60,03	2,22	35,9	14,2	13	0	77

Deltametall ist ein Messing mit Eisen-, Mangan-, Blei- und meist auch Phosphorzusatz. Die Legierung kann in Rotglut geschmiedet werden, ist sehr fest, dehnbar und widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse. Die Zusammensetzung ist etwa:

	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	P
Gegossen	55,94	41,61	0,87	0,81	0,72	0,013
Geschmiedet	55,80	40,07	1,28	0,96	1,82	0,011
Gewalzt	55,82	41,41	0,86	1,38	0,76	Spur

Duranometall, ein ähnliches Material für Konstruktionsteile, die dem Seewasser, hohen Temperaturen oder chemischen Einflüssen ausgesetzt sind, hat etwa die Zusammensetzung: 64,8% Cu, 29,5% Zn, 1,7% Fe, 1,7% Al, 2,2% Sn + Sb.

225. (Kupfer-Zink-)Zinn-, Blei-, Aluminium-, Silicium-, Chromlegierungen.

Nach **E. H. Jobbins, Dingl. Journ. 254, 377** sind die festesten Bronzen Legierungen aus 56—57 Tl. Kupfer, 42 Tl. Zink und 1—2 Tl. Zinn.

Nach **Techn. Rundsch. 1910, 503** erzielt man die Härte des Rotgusses, der bekanntlich härter ist als Messing, durch Zugabe von Zinn, so daß sich beispielsweise eine Legierung für Stopfbüchsen zusammensetzt aus 90,24% Kupfer, 6,38% Zink und 3,57% Zinn, während eine Legierung für Dampfschieber 82% Kupfer, 3% Zink und 15% Zinn verlangt, wobei in beiden Fällen zur Erzielung besserer Bearbeitbarkeit ein kleiner Bleizusatz erfolgt.

In **E. P. 1223/84** wird empfohlen, zur Herstellung von Messing und Bronze 50 Tl. Kupfer, 25—30 Tl. Zinkabstrich, 12—17 Tl. Zink und 0,5—2 Tl. Zinn unter Verwendung eines Flußmittels, bestehend aus 5 Tl. Sulfat, 5 Tl. Kohlenklein, 15 Tl. Kieselsäure und 20 Tl. Knochenasche, zu verschmelzen.

Das sog. Muntzmetall besteht nach **W. H. Bassett, Chem.-Ztg. 1912, 746** aus 60 Tl. Kupfer und 40 Tl. Zink und eignet sich mit einem aus 2 Tl. Kupfer und 1 Tl. Zink bestehenden Messing vorzugsweise zur Herstellung der Kondensatorrohre. Wesentlich widerstandsfähiger ist die „Admiraltylegierung" aus 70 Tl. Kupfer, 29 Tl. Zink und 1 Tl. Zinn bestehend. Doch ist sie wenig verwendbar für Metallteile, die mit dem schmutzigen Wasser der Häfen in Berührung kommen, da hier bald eine Entzinkung dieser messingartigen Legierung stattfindet.

Eine Legierung, die sich ihrer bedeutenden Härte und großen Federkraft wegen besonders zur Herstellung von Rakeln eignet, wird nach **C. Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. 1885, 98** erhalten aus 17 Tl. Kupfer, 1 Tl. Zinn und 2 Tl. Zink; die zunächst messinggelbe Legierung soll beim Umschmelzen eine rein zinnweiße Farbe bekommen und außerordentlich spröde werden.

Eine Bronze, die sich zur Feuervergoldung am besten eignet, besteht nach **D. Ind.-Ztg. 1879, 227** aus 82 Tl. Kupfer, 18 Tl. Zink, 1—3 Tl. Zinn und 1,5—3 Tl. Blei; Messingguß aus: 85% Kupfer, 5% Zinn, 5% Blei, 5% Zink usw.

Eine Legierung für Schablonen besteht aus 84 Tl. Kupfer, 3 Tl. Zinn, 3 Tl. Blei und 10 Tl. Zink. Ähnliche Legierungen sind in **Metal Ind. 17, 326** beschrieben.

Eine zinnfreie oder zinnarme und kupferarme Legierung mit den Eigenschaften einer guten Phosphorbronze erhält man durch Verschmelzen von 85—55 Tl. Kupfer mit 15—45 Tl. Zink und zur Sättigung genügenden, jedoch, bezogen auf das Gewicht der Gesamtlegierung, den Betrag von 60% nicht überschreitenden Mengen Blei. Zur Erhöhung des Benetzungsvermögens des die Plastizität der Legierung bewirkenden überschüssigen und daher ungelösten Bleies kann man geringe Mengen Aluminium zusetzen. **(D. R. P. 314 345.)**

Eine für besondere Zwecke geeignete Messing-Bleilegierung enthält nach **Norw. P. 31 971** außer daß sie mit Blei gesättigt ist, noch überschüssiges, fein verteiltes Blei in der Menge daß der Gesamtgehalt der Legierung an diesem Metall 10—60% beträgt.

Zur Herstellung von Aluminiummessing schmilzt man das Messing und taucht in die Schmelze die bestimmte Menge Aluminium in Stückform, nicht granuliert, ein. Man läßt dann unter Rühren kurze Zeit kochen und gießt wie gewöhnlich. Messing-Aluminiumbronze mit etwa 40% Zinkgehalt soll zur Vermeidung von Sprödigkeit nicht über 2% Aluminium enthalten. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 489.)**

Das besonders in der Torpedofabrikation verwendete Duranametall besteht aus 64,78% Kupfer, 29,50% Zink, 2,22% Zinn und Antimon, 1,71% Eisen und 1,7% Aluminium. **(G. v. Knorre, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 238.)**

„Helmetmetall" (Blech) besteht nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1906, 287** aus 72,01% Kupfer, 27,92% Zink, 0,07% Blei, 0,03% Eisen; Helmetmetalldraht aus 72,27% Kupfer, 27,58% Zink, 0,09% Blei und 0,04% Eisen.

Eine Legierung zur Herstellung kleiner Glocken und Schellen besteht nach **Berg- u. hüttenm. Jahrb. Wien 1905, 393** aus 57,94% Kupfer, 34,03 Zink, 3,20 Zinn, 3,34 Blei, 0,60 Aluminium und 0,80 Eisen.

Siliciummessing besteht nach W. Hampe, ähnlich wie das „Mirametall", das jedoch statt des Zinks 16,35% Blei enthält, aus 71,30% Kupfer, 26,65% Zink, 0,74% Blei, 0,57% Zinn, 0,38% Eisen und 0,14% Silicium. Außerdem enthält das Mirametall statt des Siliciums 0,24% Kobalt und Nickel und 6,79% Antimon. (Chem. Ztg. 1888, 893.)

Nach A. P. 1 040 027 verschmilzt man zur Herstellung einer gegen Seewasser, Säuren und Alkalien widerstandsfähigen Legierung 58 kg Kupfer mit 1 kg 30proz. Kupfersilicium, 1 kg Zinn und 40 kg Zink.

Eine Messinglegierung, die roh gegossen Streckgrenzen von 20—30 kg/qmm, eine Zugfestigkeit von 48—55 kg/qmm, Dehnungen von 25—35% und bei der Kerbschlagbiegeprobe einen Effekt von 8—12 mkg/qcm aufweist, keine Neigung zu Lunkerbildungen und auch bei massiven Gußstücken keine Saigerungen zeigt, gegen Säuren, Salze und Alkalien sehr beständig ist, sich bei gewöhnlicher Temperatur ziehen, walzen und hämmern, bei Rotglut schmieden, walzen und pressen läßt, und ihrer hohen Zähigkeit wegen überhaupt mechanisch leicht bearbeitbar ist, besteht aus 56—62% Kupfer, 43,3—35% Zink, 0,2—1,5% Silicium und 0,5—1,5% Zinn. Man schmilzt z. B. 58 Tl. Kupfer und rührt in das gut überhitzte Metall 30 Tl. Siliciumkupfer (30% Silicium), 1 Tl. Zinn und 40 Tl. Zink ein. **(D. R. P. 257 915.)**

Bronzen von hoher Zugfestigkeit und Zähigkeit werden nach D. R. P. 155 908 durch Zusatz einer Legierung von Kupfer, Zink, Aluminium und Silicium im Verhältnis ihrer Atomgewichte (63,4 : 65,3 : 27,5 : 28,0) hergestellt.

Zur Herstellung von Chrombronze erhitzt man eine Zinklegierung mit 2% Aluminium mit Chromchlorid (18,14 Tl. Zink und 1,45 Tl. Chromchlorid), setzt dem erhaltenen Chromzink 25,85 Tl. Kupfer zu und erhält 45,36 Tl. jener neuen Legierung, die 58% Kupfer, 41% Zink und 1,25% Chrom enthält. Das Material besitzt eine Zugfestigkeit von 576 kg und eine Elastizitätsgrenze von 288 kg für 1 qcm bei einer Ausdehnung von 18—20%. Ebenso erhält man Manganbronze bei Verwendung von Manganchlorid statt Chromchlorid. **(A. P. 964 122.)**

Zur Herstellung von Chrommessing, das höhere Zugfestigkeit besitzt als Messing, verschmilzt man 2600 Tl. des letzteren, aus 70% Kupfer und 30% Zink bestehend, mit 200 Tl. einer Mischung gleicher Teile Chromphosphat und gepulverter Holzkohle auf 1000° und setzt dann im Zeitraum einiger Stunden zweimal noch weitere 200 Tl. der Mischung zu. Man kann auch aus Chromphosphat, Holzkohle und Kupfer Chromphosphid herstellen und dieses dem Messing zusetzen. **(A. P. 943 159.)**

Über Herstellung und Eigenschaften einer Legierung von Chrom und Messing siehe **Chem. Ztg. Rep. 1910, 399.**

226. (Kupfer-Zink-)Eisen-(Eisenmetall-), Manganlegierungen. Deltametall. Manganmessing.

Nach **D. R. P. 22 620** werden Härte und Zähigkeit von Kupferzinn- und Kupferzinklegierungen durch Zusatz kleiner Mengen (bis zu 9%) Eisen wesentlich erhöht. Man löst dieses in dem Kupfer, bzw. in dem Zink auf und verdünnt die erhaltenen eisenreichen Legierungen dann mit der nötigen Menge von reinem Kupfer oder Zinn.

Das dem Muntzmetall sehr ähnliche Aichmetall (eine von **Aich** zusammengestellte Legierung) besteht nach **Techn. Rundsch. 1905, 425** ebenfalls aus etwa 60% Kupfer und 40% Zink, enthält jedoch auch noch 1,8% Eisen.

Eine Metallegierung, die sich kalt sowohl wie im glühenden Zustande bearbeiten läßt, Kupfer und Messing ersetzt, billiger ist wie beide und vorzugsweise als Schiffsbeschlagsmaterial verwendet wurde, bestand aus 60 Tl. Kupfer, 38 Tl. Zink und 1 Tl. Schmiedeeisen. Bei Anfertigung der Legierung muß wegen des beim Schmelzen der Metalle sich verflüchtenden Zinks etwas mehr Zink genommen werden, als die fertige Legierung enthält. Man kann den Zinkzusatz bis auf 44 Tl. vermehren. **(Dingl. Journ. 158, 273.)**

Schmiedbares Messing, das sich rotwarm und kalt bearbeiten, hämmern, walzen und treiben läßt, besteht aus 60 Gewichtsteilen Kupfer, 38,2 Gewichtsteilen Zink und 1,8 Gewichtsteilen Eisen. Die Legierung schmilzt leicht und liefert einen gleichförmigen Guß. **(Dingl. Journ. 160, 84.)**

Eine außerordentlich feste Legierung, die dem Rosthornschen Sterrometall sehr ähnlich ist, wird nach **A. Birkhols, D. Ind.-Ztg. 1868, 48** erhalten aus 600 Tl. Kupfer, 2 Tl. Gußeisen, 38 Tl. Zink und $^1/_4$ Tl. Borax als Flußmittel.

Das Sterrometall selbst besteht aus 55—57 Tl. Kupfer, 40—42 Tl. Zink, 1,8—1,9 Tl. Eisen und 0,1—0,8 Tl. Zinn. **(Dingl. Journ. 170, 39.)**

Die unter dem Namen Eisensilber und Ferrobronze bekannten Legierungen bestehen aus 40% Kupfer, 25% Zink und 35% Eisen, das man in der Weise zur Legierung vorbereitet, daß man Gußeisenabfälle zur Verhinderung der Bildung von bestimmten Eisenhalogeniden in ein Salzsäurebad taucht, durch das Kohlensäure geleitet wird, worauf man das Bad mit Dampf aufkocht, die Flüssigkeit abläßt und die Rückstände trocknet. Wenn Kupfer oder Kupfer und Zink einzeln oder als Messing mit dem Eisen legiert werden sollen, bringt man diese Bestandteile ebenfalls in das Salzsäurebad, läßt das Bad 5 Tage stehen und erhält so die Metalle, besonders wenn man dem Bade bis zur Bildung einer teigartigen Masse Sägespäne zugesetzt hat, nach Ablassen der Flüssigkeit als Pulver, die man röstet, karburiert und nunmehr schmilzt bzw. mit anderen Metallen legiert. **(D. R. P. 67 101.)**

Zur Herstellung von Bronzen, die in ihrer Festigkeit und Dehnbarkeit an Stahlguß reichen, legiert man nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 244** 60% Kupfer, 38% Zink, etwas Eisen und Mangan. Zinn soll gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein.

Eine besonders feste Kupferzinklegierung wird nach **A. P. 998 777** hergestellt aus 51—64% Kupfer, 35—45% Zink, $^1/_6$—15% Ferromangan und Wolframstahl unter evtl. Zusatz von etwas Zinn und Aluminium.

Eine Legierung, die sich zur Herstellung von Geschützrohren sowie für Zwecke des Maschinen- und Schiffbaues eignet, stellt man nach **D. R. P. 166 893** her durch Verschmelzen von Kupfer, Eisen, Nickel und Aluminium im Verhältnis der Atomgewichte dieser Metalle, und zwar 2 : 2 : 1 : 1. Man schmilzt das kohlenstoffarme Eisen mit dem Nickel und $^1/_{10}$ der Aluminiummenge zusammen, fügt dann das Kupfer und den Rest des Aluminiums zu und gießt nach 10 Minuten in Barren. Eine Legierung von guten Eigenschaften läßt sich auch erhalten, wenn man 54 Tl. Kupfer und 40 Tl. Zink verschmilzt und 6 Tl. der obigen Legierung zufügt. Nach **Zusatz 184 717** wird diese Legierung geeigneter zum Guß, wenn man die Nickelmenge bis auf 3 Atome erhöht.

Zur Verbesserung einer Messinglegierung, bestehend aus 45—57 Tl. Kupfer und 40 Tl. Zink, verschmilzt man sie mit 3—15 Tl. einer Legierung, bestehend aus 1 Tl. Vanadium und mindestens 2 Tl. Eisen oder Nickel oder Mangan oder 2 Tl. einer beliebigen Mischung dieser drei Metalle. **(D. R. P. 254 660.)**

Zur Herstellung von Eisengruppenmetall-Zinklegierungen bzw. deren Legierungen mit Kupfer verschmilzt man das Zink und bzw. das Kupfer mit dem Chlorid des Metalles der Eisengruppe und fügt in letzterem Falle zum Schluß das Zink und in beiden Fällen überdies noch geringe Mengen Aluminium zu. Während auf dem üblichen Wege der Metallschmelze die Gewinnung der Legierungen von Kupfer und Zink mit Chrom, Mangan, Eisen, Wolfram oder Vanadin kaum möglich ist, gewinnt man auf diesem Wege in bequemer Weise die für die Technik bedeutungsvollen Legierungen. Man schmilzt z. B., um 100 kg Bronze zu erhalten, 40 kg Zink mit 3,2 kg Chromchlorid, setzt nach $^1/_2$ Stunde 2 kg Aluminium zu, gießt die Schmelze in Blöcke und taucht diese in 57 kg geschmolzenes Kupfer. Statt des Chromchlorids kann man auch 2,5 kg Manganchlorid verarbeiten. **(D. R. P. 228 017.)**

Über Deltametall, eine eisenhaltige Kupferzinklegierung, siehe **W. Hampe, Chem.-Ztg. 1888, 893** und **W. Sonne, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 508.**

Deltametall enthält 54,04% Kupfer, 40,5% Zink, 2,72% Mangan, 0,86% Eisen, 0,85% Aluminium und 0,81% Blei, ist also ein Messing, dem geringe Mengen Blei, Eisen, Mangan und

Aluminium zugesetzt sind. Das für manche Zwecke wertvolle Legierungsmetall wurde von **Dick** eingeführt.

Ein untersuchtes Deltametall bestand aus rund 56% Kupfer, 40—41% Zink, 0,7—1,8% Blei, 0,9—1,3% Eisen, 0,8—1,4% Mangan und Spuren von Nickel und Phosphor. Die Grenzzahlen beziehen sich auf gegossenes und gewalztes Metall, für geschmiedetes Eisen liegen sie in der Mitte. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 419.)**

Nach einer anderen Analyse besteht das nach **D. R. P. 18 603** und **22 620** gewonnene Deltametall aus rund 61% Kupfer, 37% Zink, 1,3% Eisen, 1,1% Blei, 0,1% Zinn und Spuren Mangan und Nickel.

Ursprünglich verwendete man bei Herstellung des Deltametalles reines Eisen, später trug man Spiegeleisen oder 40proz. Ferromangan in etwa 900° heißes Zink ein, wobei sich das Mangan zusammen mit bis zu 9% des Zinks in dem Eisen auflösten. Die so gesättigte Lösung wurde dann mit oder ohne Zusatz von reinem Zink zu dem geschmolzenen Kupfer zugesetzt. Dieser Zinkzusatz ist besonders dann nötig, wenn mehr als 0,5% Silicium in dem Ferromangan enthalten sind. Das Deltametall wird besonders im Schiffsbau stark verwendet. **(D. R. P. 28 546.)**

Nach einer Angabe in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 140,** ist Deltametall, das viel Blei, Mangan und Eisen neben wenig Nickel enthält, gegenüber der zerstörenden Wirkung des Meerwassers am widerstandsfähigsten, während zinkreiches, mangan- und aluminiumarmes Deltametall am schnellsten zerfressen wird.

Eine dem Deltametall sehr ähnliche, außerordentlich seewasserbeständige, dehnbare, feste Legierung (Parsons Manganbronze), setzt sich nach **Metallurgie 1908, 567** zusammen aus 58% Kupfer und 0,5% Mangan, die man mit 1% Eisen, 38,5% Zink und je 1% Zinn und Aluminium verschmilzt. Die sehr dehnbare und Festigkeiten über 40 kg zeigende Legierung eignet sich besonders für Schiffspropeller, Turbinen- und Zentrifugalpumpenräder, dürfte jedoch auch als Lagermetall verwendbar sein.

Die Parsonschen Manganbronzen kommen in zwei Arten in den Handel, von denen eine kein Aluminium und etwas weniger Zink enthält als die andere. Dementsprechend eignet sich die aus 60,27 Tl. Kupfer, 37,52 Tl. Zink, 1,41 Tl. Eisen, 0,75 Tl. Zinn, 0,01 Tl. Mangan und 0,01 Tl. Blei bestehende Legierung für Walzzwecke, während die Komposition 56,11 Tl. Kupfer, 41,34 Tl. Zink, 1,30 Tl. Eisen, 0,75 Tl. Zinn, 0,01 Tl. Mangan, 0,02 Tl. Blei und 0,47 Tl. Aluminium vor allem als Gußmetall dient. Diese Manganbronzen führen ihres geringen Mangangehaltes wegen ihren Namen zu Unrecht, haben aber vielfach Verwendung gefunden, da eben dieser geringe Mangangehalt ihnen die gewünschten Eigenschaften verleiht. **(E. S. Sperry,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 147.)**

Die schmiedbare Manganbronze eignet sich nicht nur zur Herstellung stark beanspruchter Konstruktionsteile, die, wie Röhren und Bleche, mit korrodierenden Flüssigkeiten in Berührung stehen, sondern besonders als Stahlersatz für die Sprengstoffabriken, da diese Legierung nicht zur Funkenbildung neigt. Durchschnittlich setzt sich eine Legierung für Stäbe bzw. Bleche zusammen aus 57,35 (58,15)% Kupfer, 1,40 (0,75)% Eisen, 0,03% Blei, 0,02% Mangan, 1,20 (0,45)% Zinn und 40 (40,6)% Zink, wobei für Sandguß in ähnlichen Verhältnissen mit 46% Kupfer und 41,25% Zink noch 0,15% Aluminium hinzukommen. Man schmilzt zuerst das Kupfer unter Holzkohle, fügt der überhitzten Schmelze flüssiges Eisen und Mangan und zuletzt das Zink zu. Während des Gusses muß die Temperatur niedrig gehalten werden, damit die Bronze aus der Form kein Gußeisen aufnimmt, und ferner muß die Schlacke sorgfältig entfernt werden. Die Bronze läßt sich bei Rotglut um so leichter schmieden, je reiner die Legierungsmetalle waren; zur Kaltbearbeitung ist sie zu hart. **(J. L. Jones, Ferrum 13, 154.)**

Manganmessing enthält neben 60—70% Kupfer, 38—50% Zink und 0,2—10% Mangan, das die Elastizitätsgrenze heraufsetzt und die Bruchfestigkeit erhöht. Man gewinnt die Legierung durch Zusatz von Mangankupfer zu der geschmolzenen Kupferzinklegierung.

Nach **A. Parkes** geben: 70 Tl. Kupfer, 30 Tl. Mangan und 20—35 Tl. Zink eine silberweiße Legierung, die sich bei Rotglut walzen und hämmern läßt. Hat man die zu bereitende Legierung keiner hohen Temperatur auszusetzen, so wird die Zusammensetzung vorgeschlagen: 49 Tl. Kupfer, 21 Tl. Mangan, 5—10 Tl. Eisen und 5—10 Tl. Zink. Es werden noch einige andere Mischungen beschrieben. Das für diese Legierungen erforderliche Lot besteht aus: 7 Tl. Kupfer, 3 Tl. Mangan und 1—2 Tl. Silber. **(Ber. 1876, 305.)**

Zur Herstellung einer Manganbronze bereitet man zuerst aus 30 Tl. Zinn, $7^1/_2$ Tl. Ferromangan und $62^1/_2$ Tl. magnetischem Stahl, bestehend aus 95% Eisen und 5% Wolfram, ein Härtematerial, das man in der Menge von $^1/_6$—15 Tl. einer Bronze aus 51—64 Tl. Kupfer, 35 bis 45 Tl. Zink, $^1/_6$—3 Tl. Zinn und $^1/_6$—8 Tl. Aluminium zusetzt. Kupfer und Härtematerial werden für sich geschmolzen, vermischt und dann den anderen Metallen zugesetzt. **(A. P. 998 777.)**

227. (Kupfer-Zink-)Nickellegierungen. Neusilber mit Zusätzen.

Die Anfänge der Argentan-(Neusilber-) Industrie und der technischen Nickelerzeugung schildert in ausführlicher Weise **B. Neumann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 225.**

Zahlreiche Vorschriften zur Herstellung verschiedener Alpakka-, Neusilber- (Deutschsilber-) und Britanniametallsorten finden sich in **Elsners Chem.-techn. Mitt. 1876/77, S. 134.**

Zur Herstellung von Neusilber oder anderen, Kupfer und Nickel enthaltenden Legierungen, aus einer eisenhaltigen Metallmischung versetzt man diese, im elektrischen Ofen geschmolzen,

mit einem Schlackenbildungsmittel und bläst zur Oxydation des Eisens evtl. auch des Kobalts Luft durch, worauf man die zurückbleibende geschmolzene Kupfer-Nickellegierung mit den nötigen Metallzusätzen versieht. Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Oxydation des Eisens nicht durch oxydierende Gase, sondern durch die Oxyde der zurückbleibenden Legierungsmetalle und reduziert so zugleich das betreffende Metall aus den Oxyden. **(D. R. P. 210 550** und **211 215.)**

Zum Guß von Deutschsilber schmilzt man in Deutschland Kupfer, Zink und Nickel, schichtenförmig eingetragen, unter einer Holzkohledecke in einem Graphittiegel und fügt ein Drittel der Gesamtmenge von Zink und Nickel unter Rühren und zuletzt noch etwas Zink zum Ersatz des Verdampfungsverlustes zu. Nach der englischen Methode verschmilzt man die drei Metalle auf einmal unter Kohlenruß, fügt dann eine Legierung von 2 Tl. Zink und 1 Tl. Kupfer und schließlich ein Fünftel der vorherigen Zinkmenge zu. Nach dem amerikanischen Verfahren schmilzt man eine vorher zubereitete Kupfer-Nickellegierung unter Holzkohle oder zerkleinertem Glas mit etwas Soda oder calciniertem Borax als Desoxydationsmittel und setzt dann das angewärmte Zink zu, das auch für sich während des Schmelzens gut desoxydierend wirkt. Um porenfreie Güsse zu erhalten, fügt man dann nach dem Abschäumen vor dem Gießen noch etwas trockenes Chlorzink bei. Besonders gesunde Güsse erzielt man durch Zusatz von wenig Kupfer-Nickel-Vanadin fünf Minuten vor dem Gießen und bewirkt so die Absorbierung von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel im Innern der Schmelze. Langsamere Erstarrung des Gusses wird, wenn die Güsse keinen hydraulischen Druck auszuhalten haben, durch Zusatz von Aluminiumzink, sonst von Calciumzink erzielt. **(C. P. Karr,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 56.)**

Sehr gute mechanische Eigenschaften soll nach **L. Guillet** eine Legierung aus 50 Tl. Kupfer, 45 Tl. Zink und 5 Tl. Nickel besitzen. Der Nickelgehalt kann bis 15% steigen, der Kupfergehalt bis auf 40% sinken, ohne daß die Legierungseigenschaften wesentlich verändert werden. **(Zentralbl. 1920, IV, 180.)**

Die dem Silber am meisten ähnliche Argentanlegierung besteht aus 55 Tl. Kupfer, 18 Tl. Nickel, 30 Tl. Zink. Dem Anlaufen sehr wenig ausgesetzt ist eine Mischung aus: 25 Tl. Nickel, 50 Tl. Kupfer, 25 Tl. Zink. Zum Auswalzen zu Blechen eignet sich die Legierung aus 20 Tl. Nickel, 60 Tl. Kupfer, 20 Tl. Zink. Zu Gußwaren wird nachstehende Mischung empfohlen: 18 Tl. Nickel, 54 Tl. Kupfer, 25 Tl. Zink, 3 Tl. Blei; durch einen Zusatz von etwa 2—2¹/₂% Eisen oder Stahl wird das Neusilber weißer, aber auch härter und spröder. Bei der Bereitung werden die Metalle in kleine Stücke zerschlagen und gemengt in die Tiegel eingebracht, doch so, daß unten und oben etwas Kupfer liegt. Das Gemenge wird mit Kohlenstaub bedeckt, bei starkem Windofenfeuer geschmolzen und die geschmolzene Legierung in eiserne Formen oder in Sand ausgegossen; je länger die Legierung im Fluß erhalten wurde, um so besser zeigte sich bei der späteren Bearbeitung das Neusilber. **(Preuß. Gew.-Ver.-Bl. 1850, 91.)**

Zur Herstellung einer Neusilberlegierung, die silberweiße Walz-, Preß- und Schmiedefabrikate liefert, verschmilzt man das Kupfer mit solchen Mengen der anderen Metalle, daß der Zinkgehalt der Legierung 40—50% und der Nickelgehalt 10%, mit einer Abweichungsgrenze nach oben und unten 5% beträgt, und bearbeitet das Metall dann bei Rotglut. Die normalen Neusilberlegierungen mit hohem Nickel- und hohem Kupfergehalt, die überdies erheblich teurer sind, sind bei Rotglut nicht bearbeitbar. **(D. R. P. 296 624.)**

Um das Nickel in dem flüssigen Kupfer bei Herstellung von Neusilberlegierungen gleichmäßiger zu verteilen und auf diese Art dichte Güsse zu erzielen, wird in **D. R. P. 54 216** empfohlen, zuerst 0,5 kg Nickel zu schmelzen, der sehr dünnflüssigen Schmelze 4 kg Kupfer und zum Schluß erst die anderen Metalle (2,5 kg Zink, 0,75 kg Blei und 0,125 kg Zinn) zuzufügen. Das Produkt hat die Farbe des Neusilbers, die Dichte und Zähigkeit von Rotguß. Die Legierung ist mit Zinn lötbar und in geschmolzenem Zustande so dünnflüssig, daß sie sehr scharfe Güsse liefert.

Nach **E. P. 1365/09** wird eine gewöhnliche Neusilberlegierung, bestehend aus 50—65% Kupfer, 8—20% Nickel und 20—35% Zink zur Verbesserung ihrer Eigenschaften mit 15—10% Cadmium versetzt.

Zur Herstellung einer nickelfarbigen Metallegierung, die sich an der Luft nicht oxydiert, bei einer Temperatur von 100° ihren Glanz nicht verliert und vollständig säurebeständig ist, verfährt man nach D. R. P. 123 750 wie folgt: Auf den Boden eines Tiegels bringt man 375 Tl. Kupfer, dann 2 Tl. Phosphorbronze, schichtet darüber ein Gemenge von 700 Tl. Nickel und 8 Tl. Magnesium, wieder 375 Tl. Kupfer, dann ein Gemenge von 800 Tl. Zink und 15 Tl. Cadmium, dann 2 Tl. Zinkasche und schließlich 750 Tl. Kupfer. Auf das geschmolzene Material streut man 2 Tl. Salmiakpulver und gießt in Formen.

Zur Herstellung einer ähnlichen Legierung erzeugt man zuerst eine in Blöcke zu gießende Grundlegierung aus 200 Tl. Kupfer, 80 Tl. Zinn und je 10 Tl. Aluminium und Wismut und verschmilzt 4,5 Tl. dieser Schmelze mit 164 Tl. Kupfer, 70 Tl. Nickel und 61,5 Tl. Zink unter Zusatz eines Flußmittels. **(D. R. P. 40 316.)**

Zur Herstellung eines silberweißen, sehr harten und gegen Korrosion widerstandsfähigen Weißmetalles, das sich zum Gießen von Ventilen oder Hähnen eignet, verschmilzt man 60 Tl. Kupfer in einem Tiegel, setzt 3¹/₂ Tl. Borax, dann 1¹/₂ Tl. weißen Arsenik und 12 Tl. Nickel zu und rührt, wenn die Schmelze gut fließt, 23 Tl. Zink, 5 Tl. Blei und 1¹/₂ Tl. Aluminium ein. Die Legierung wurde besonders als Nickelersatz empfohlen. **(A. P. 939 938.)**

Ein Weißmetall wird nach **le Marquardt** hergestellt aus 750 Tl. reinem Kupfer, 140 Tl. reinem Nickel, 20 Tl. schwarzem Kobaltoxyd, 18 Tl. Zinn und 72 Tl. Zink. **(Ref. in Jahr.-Ber. f.**

chem. Techn. 1876, 211.) Ein anderes Weißmetall für Herdgüsse besteht aus 50% Kupfer, 34,9% Zink, 15,0% Nickel und 0,1% Aluminium.

Um beim Gießen von Nickelmessing oder Nickelsilber, einer Legierung z. B. von 47,5 Tl. Kupfer, 25 Tl. Zink, 22 Tl. Nickel, 2 Tl. Aluminium und 3 Tl. Blei, die Bildung von Poren zu verhüten, setzt man weiter noch unter bestimmten, in **Metal Ind. 18, 161** beschriebenen Bedingungen 2% Aluminium zu.

Zur Herstellung gesunder Herdgüsse von Neusilber kann man zwar nicht ohne Aluminium auskommen, doch läßt sich der Zinkgehalt wesentlich erhöhen und der Kupfergehalt verringern, so daß sich die Kosten dieser Mischung von 50% Kupfer, 34,9% Zink, 15% Nickel und 0,1% Aluminium wesentlich niedriger stellen. Die Legierung besitzt die ähnliche Stärke und Widerstandsfähigkeit wie Manganbronze und eignet sich deshalb besonders für Marinezwecke, doch schließt ihr Aluminiumgehalt ihre Verwendung zu Gegenständen aus, die, wie z. B. Ventile, einen hohen Druck auszuhalten haben. **(E. S. Sperry,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 244.)**

Eine dem Deltametall ähnliche Legierung erhält man durch Verschmelzen von 55 Tl. Kupfer, 38 Tl. Zink, 2 Tl. Aluminium und 5 Tl. Nickel. Man gießt die Schmelze in Blöcke, verwandelt diese in Barren, erhitzt sie auf Rotglut und kühlt sie auf einer isolierten Unterlage ab, während gleichzeitig in der Längsrichtung ein elektrischer Strom durchgeschickt wird. **(E. P. 6061/1915.)**

Andere Kombinationen enthalten 26—41 Tl. eisenhaltiges Rohnickel (mit 8 bzw. 23 Tl. Fe), 53 Tl. Kupfer, 0,92 Tl. Manganoxyd, 0,04 Tl. Aluminium, 5,5 Tl. Zink und Verunreinigungen, in einem Falle überdies noch 15 Tl. Weicheisen. Alfenide, eine Art Neusilber, besteht aus 59,1 Tl. Kupfer, 30,2 Tl. Zink, 9,7 Tl. Nickel, 1 Tl. Eisen. Die Legierung wurde früher vielfach, galvanisch stark versilbert, zu Tischgeräten verarbeitet.

Eine neusilberartige Legierung, die nicht die durch den Zinkgehalt bedingten unwillkommenen Eigenschaften des Neusilbers besitzt, erhält man aus 12 Tl. Eisen, 6 Tl. Kupfer, 4 Tl. Nickel und 1 Tl. Aluminium (Vol.-Tl.) als Desoxydationsmittel, mit oder ohne Hinzufügung von 1—2% Zinn. **(D. R. P. 247 735.)**

Eine besonders zugfeste Messinglegierung, die gegenüber dem Manganmessing (56% Cu, 41% Zn, 3% Mn) um 50% bessere mechanische Eigenschaften zeigt, setzt sich nach **N. J. Maclean** zusammen aus 60% Kupfer, 34% Zink, 3% Nickel, 2% Eisen, 0,5% Mangan und je 0,25% Blei und Phosphorzinn. **(Chem. Zentralbl. 1920, IV, 41.)**

Eine besonders für den Guß dünnwandiger Gefäße geeignete Neusilberlegierung erhält nach **D. R. P. 44 536** einen Zusatz von 1—10% Zinn, 1—5% Mangan und 1—5% 15proz. Phosphorzinn oder Phosphorkupfer zu der gewöhnlichen Neusilberschmelze.

Zur Herstellung einer Chromlegierung für Schneidewerkzeuge schmilzt man 45% Kupfer und 5% Chrom und setzt der Schmelze 25% Nickel und schließlich 25% Zink zu. **(A. P. 959 156.)**

Eine Chromlegierung, die gegossen pro qcm eine Zugfestigkeit von 5050 kg besitzen soll, besteht aus 66,66% Kupfer, 15,15% Nickel, 12,13% Zink und je 3,03% Chrom und Aluminium. **(A. P. 974 419.)**

Platinoid besteht aus 60% Kupfer, 22% Zink, 14% Nickel und 4% Wolfram. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1906, 287.)**

228. Kupfer-Nickellegierungen. Nickelbronzen mit Zusätzen.

Nach **W. Stahl** verbessern einige Zehntel Prozent Nickel die mechanischen Eigenschaften raffinierten Kupfers wesentlich. Solches nickelhaltiges Kupfer ist, wenn es aus sorgfältig geleiteten Arbeitsphasen hervorging, ausgezeichnet schmied- und walzbar. **(Metall u. Erz 12, 179.)**

Die Härte des Kupfers wird durch einen Nickelzusatz bis zu 50% erheblich gesteigert, dann fällt sie wieder. Die Farbe des Kupfers verschwindet schon bei geringem Nickelzusatz, bis zu ca. 20% Nickelgehalt sind die Legierungen rosa, über 20% weiß. Dehnung und Stoßfestigkeit nehmen wesentlich ab, wenn 15% Nickelgehalt überschritten werden. Benutzt werden Kupfernickellegierungen mit 75% Kupfer und 25% Nickel zu Münzen und Kochgeschirren, zur Herstellung der Mäntel für kleinkalibrige Geschosse, zu elektrischen Widerständen, weil ihre elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturänderung wenig schwankt.

Nickelbronzen sind hart, die Patina ist dunkel und spielt ins Bläuliche. Schon bei einem Nickelgehalt von 4% soll die Bronze nicht mehr bearbeitbar sein. Verwendet werden Zusammensetzungen von etwa 86% Kupfer, 11% Zinn, 3% Nickel im Maschinenbau und für Gezähe.

Die mechanischen Eigenschaften einiger Kupfer-Nickellegierungen zeigt folgende Tabelle:

	Cu %	Ni %	Festigkeit kg/qmm	Elastizität kg/qmm	Dehnung %	Stoßfestigkeit (Trémont)	Kontraktion %	Härte (Brinell)
Kalt gewalzt	94,91	5,09	19,8	16,5	27	22	51,8	63
	70,15	29,85	32	30,5	6	3	19,0	88
bei 750° geglüht	94,91	5,09	16,5	3,3	44	32	48,9	53
	70,27	29,73	25,3	22,4	9	4	18,8	71

Die gebräuchlichste Kupfer-Nickellegierung für Patronenhülsen besteht aus 85% Kupfer und 15% Nickel. Man verwendet zu ihrer Herstellung nur die besten Kupfer- und Nickelmarken mit einem Zusatz von höchstens 25% aus Abfällen und Eingüssen bestehenden Altmaterials. Tiegel mit 75—90 kg Metallinhalt liefern die besten Schmelzergebnisse. Man arbeitet nach zwei Schmelzverfahren. Beim ersten wird der Boden des Tiegels mit einer Holzkohlenschicht bedeckt, darüber kommen erst die Abfälle, dann das Kupfer und zu oberst Nickel. Beim zweiten werden die auf Holzkohle gebetteten Abfälle geschmolzen, dann wird das Kupfer zugesetzt, unter einer Holzkohlendecke geschmolzen und schließlich das Nickel mit Zangen vorsichtig auf die Holzkohlendecke gebracht und in das Bad gerührt, sobald es sich zu verflüssigen beginnt. Die gußeisernen Formen von etwa 100 × 100 mm Querschnitt und etwa der doppelten bis dreifachen Länge werden mit Winterspecköl, dem etwas Talk oder Porzellanerde beigefügt wurde, eingerieben und vor dem Zusammenklammern mit Graphit bestäubt; schließlich schüttet man auf den Boden jeder Form 50—100 g Graphit. Kurz vor Ausheben der Tiegel setzt man der Schmelze $^1/_4$—$^1/_2$% Mangan zu, rührt mit einem Graphitstabe gründlich durch und entfernt bis auf eine dünne Schicht die obenauf schwimmende Holzkohle. Der zähe und dicke Kupfernickelblock muß während des Auswalzens wiederholt geglüht werden. Nach dem letzten Walzen kommt die zu Stäben oder dicken Drähten gezogene Legierung in ein Glanzbad aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 9) mit einem Zusatz von 2—2,5 g doppeltchromsauren Kalium pro Liter, wird dann gespült und getrocknet. **(G. Lyon, Stahl u. Eisen 1916, 945.)**

Die früher unter dem Namen Maillechort bekannten Nickellegierungen enthielten 15—30% Nickel, 65—55% Kupfer und 20—15% Zink **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1884, 247)**, nach anderen Angaben nur 80% Kupfer und 20% Nickel.

Eine nickelreiche, zinkarme Alfenidlegierung vom spez. Gewicht 8,8 und rein weißer Färbung besteht nach **Pharm. Zentrh. 1868, Nr. 15** aus: 69,8 Tl. Kupfer, 19,9 Tl. Nickel, 5,5 Tl. Zink, 4,7 Tl. Cadmium.

Über die Herstellung einer Legierung aus 45—55% Kupfer, 29—35% Nickel, 5—9% Zink, 4—8% Eisen, 1—3% Blei und bis zu 0,3% Silicium siehe **A. P. 1 377 089.**

Eine unveränderliche, feste, dauerhafte, zur Herstellung von Musikinstrumenten geeignete Metallegierung, die als Ersatzmittel für Nickelplattierung dienen kann, besteht aus 69,13% Kupfer, 14,81% Nickel, 8,64% Zink, 0,58% Blei, 3,70% Aluminium, 3,08% Phosphorzinn und 3,08% Eisen. Die Legierung soll zur Vermeidung der Oxydierung des Metalles in weißglühendem Zustande bei Verhinderung des Luftzutrittes gegossen werden. Der Gehalt des Phosphorzinns wird je nach der Verwendungsart des betreffenden Gegenstandes variiert, so daß man für die Herstellung von Messern, die gestanzt oder geschnitten werden, die Menge des Zinns auf Kosten jener des Phosphors vermehrt und umgekehrt bei Gegenständen, die gewalzt werden sollen, das Zinn vermindert oder ganz wegfallen läßt. **(D. R. P. 273 978.)**

Das Weißmetall des **E. P. 175 516** enthält 24,75 Tl. Kupfer, 9,25 Tl. Nickel, 1,5 Tl. Zink, 2 Tl. Blei, 0,5 Tl. Phosphorkupfer und 0,125 Tl. Aluminium, die man zusammen mit Holzkohle und Glasstückchen verschmilzt.

Eine interessante Arbeit von A. Riche über Zinnkupferlegierungen, die vor allem zur Herstellung von Musikinstrumenten dienen sollen, findet sich in Dingl. Journ. 194, 126.

Eine neusilberartige Legierung von reinweißer Farbe und hoher Politurfähigkeit besteht aus 70 Tl. Kupfer, 23 Tl. Nickel und 7 Tl. Aluminium. **(D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 24.)**

In D. R. P. 33 099 ist die Herstellung der unter dem Namen „Ferroneusilber" bekannten Legierung, die im wesentlichen aus Nickel, Eisen und Kupfer bzw. Zink mit geringen Zusätzen von Mangan und Aluminium besteht, näher beschrieben. Ein solches Gemenge, das zur Herstellung homogener, schmiedbarer, dehnbarer und zäher Güsse dienen kann, besteht beispielsweise aus 20,30 Tl. Nickel und 8,7 Tl. Eisen als Rohnickel, ferner aus 16,0 Tl. Weicheisen, 55,0 Tl. Kupfer, 0,92 Tl. Manganoxyd, 0,45 Tl. Kaliumeisencyanür und 0,04 Tl. Aluminium. Letzteres wird gegen Ende der Schmelze zugesetzt.

Rote, sehr dehnbare und zähe Bronzen von hoher Zugfestigkeit erhält man aus Kupfer mit 1—50% Kobalt. Eine solche unter Zusatz von Borsäure und Holzkohle hergestellte Legierung bestand z. B. aus 48,3% Kobalt, 50,3% Kupfer, 1% Nickel und 0,4% Eisen. **(G. Guillemin, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 187.)**

Zur Verbesserung der Eigenschaften des Kupfers besonders zur Erhöhung seiner Bearbeitbarkeit und seiner Widerstandsfähigkeit z. B. gegen verdünnte Salpetersäure legiert man es nach **D. R. P. 243 663** mit einer Legierung von 8% Kobalt und 12% Zinn (oder man wählt auch die Verhältnisse 2 : 3), die man zuerst für sich herstellt und zu 80% bzw. 95% geschmolzenem Kupfer zusetzt.

Gewöhnlich setzt man den Kupfer-Nickellegierungen die nötigen Manganmengen (0,12 bis 0,15%, auch bis 0,25%) in Form einer Legierung von 70% Kupfer und 30% Mangan zu. Das Mangan bewährt sich nicht nur als Desoxydationsmittel, sondern auch zur Schwefelentfernung und beim Guß zinkreichen Messings. Es härtet außerdem, setzt die Menge des vorhandenen Siliciums herab und dient auch als Zusatz bei der Herstellung von Stellit, Monelmetall und Nickelchrom. **(A. F. Braid, Zentralbl. 1919, II, 579.)**

Manganin oder Konstantan ist eine Bronze, die aus 58% Kupfer, 41% Nickel und 1% Mangan besteht; ihr Temperaturkoeffizient ist nahezu gleich Null, so daß sie zur Herstellung thermischer Instrumente, aber auch in der elektrischen Industrie zu Widerständen benützt wird. —

Benediktnickel besteht aus 79,73% Kupfer, 19,87% Nickel und 0,36% Eisen. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1906, 287.)**

Das als Ersatz für Kupfer bei der Herstellung elektrischer Instrumente verwendete Manganin wird aus Kupfer und Mangan mit Nickel und etwas Eisen in mit Magnesia gefütterten Graphittiegeln oder in Magnesiatiegeln erschmolzen, da Ton- oder Alundumtiegel Silicium an die Schmelze abgeben. Man arbeitet im elektrischen Widerstandsofen mit reinsten Metallen im Kohlensäurestrom. **(F. E. Bash, Zentralbl. 1920, II, 289.)**

„Sterlinemetall" besteht aus 68,52% Kupfer, 12,84% Zink, 17,88% Nickel, 0,76% Eisen und Spuren von Blei.

Eine stahlharte Legierung wird nach **A. P. 959 156** hergestellt aus 45 Tl. Kupfer und 5 Tl. Chrom; nachträglich legiert man mit 25 Tl. Nickel und 25 Tl. Zink.

229. Kupfer-Manganlegierungen allgemein.

Die Verwendung von Eisen, besonders aber von Mangan, zur Härtung des Kupfers stammt aus den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts und wurde zum ersten Male von **P. M. Parsons** angeregt. Man arbeitete damals in der Weise, daß man durch Reduktion von Mangandioxyd mit Kohle bei Gegenwart von Kupferoxyd eine Kupfer-Manganlegierung herstellte und diese in kleinen Mengen Messing- oder Bronzelegierungen zuführte. Jetzt schmilzt man Manganmetall mit Elektrolytkupfer zusammen, um eine möglichst reine Legierung zu erhalten, bzw. stellt harte Manganbronzen mit Aluminiumzusatz her, obwohl auch noch nach dem alten Verfahren Manganmessing für Zieh- und Walzzwecke erzeugt wird, das kein Aluminium enthält. Man bereitet zur Herstellung dieser Art von Bronzen zuerst eine Legierung aus 56,3% 80proz. Ferromangan, 12,5% Eisen und 31,2% Zinn, das den Schmelzpunkt der Legierung zur leichten Aufnahme der anderen Bestandteile genügend weit herabsetzt. 2,5% dieser Legierung setzt man dann einer Schmelze von 55% Kupfer, 42% Zink und 0,5% Aluminium zu und erhält eine Legierung, die dann 56—58% Kupfer, 40—42% Zink, nicht über 1% Zinn, 0,5% Aluminium, 0,1% Blei und 0,3% Mangan enthält. **(W. M. Corse** und **V. Skillman,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 178.)**

Durch Legierung des Kupfers mit Mangan gewinnt dieses sehr an Festigkeit und auch Elastizität, während die Dehnung zurückgeht. **Guillet** gibt folgende Tabelle **(Alliages mét. S. 757):**

% Cu	% Mn	Festigkeit kg/qmm	Elastizität kg/qmm	Dehnung %	Stoßfestigkeit (Frémont)	Härte (Brinell)
96,95	2,94	22	10	45	34	83
95,40	4,40	24	11,5	42	33	95
93,98	6,56	27,5	13,3	33,5	32	101

Reine Kupfermanganlegierungen mit 5—6% Mangan zeichnen sich durch Widerstandskraft gegen hohe Temperaturen aus, sie haben bei 200° die gleiche Festigkeit wie bei Zimmertemperatur und werden deshalb zu Stehbolzen für Lokomotiven verwendet. Diese Legierung zeigt folgende Werte **(Mitt. d. Techn. Reichsversuchsanst. 1895, 29):**

	15°	100°	200°	300°	400°
Festigkeit . . . . . . kg/qmm	35,9	35,6	35,7	33,5	25,9
Dehnung . . . . %	40,0	32,4	36,5	37,1	23,7
Kontraktion	72,7	60,2	52,4	51,9	—

Ein ähnliches Material ist das „Resistin" mit 12% Mangan, das sich zur Herstellung von Gasmotoren, Dampfturbinen und Dampfmaschinen eignet.

Cupromangane, Legierungen mit 20—60%, meist 30% Mangan, werden benutzt zur Herstellung von Manganbronze, zum Einführen des Mangans in andere Legierungen, wie Neusilber, Messing usw., und als Desoxydationsmittel, das Härte und Festigkeit gut erhöht, für Metallbäder.

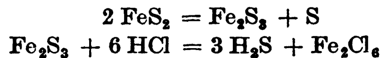
Über die Eigenschaften einer Bronze aus 15 Tl. Mangan und 85 Tl. Kupfer, siehe **M. Valenciennes, D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 16.**

Manganbronzen enthalten neben Kupfer 1—4% Mangan, 7—15% Zinn und wechselnde Mengen Zink und dienen zur Herstellung von Schiffsschrauben oder Maschinenbestandteilen, die starken Reibungen oder Stößen ausgesetzt sind. Eine gute Manganbronze soll nach anderen Angaben neben sehr kleinen Mengen Aluminium nicht mehr als 0,03% Blei und nicht über 0,05% Mangan enthalten.

Nach Erfahrungen von **MacKinney** ist es nicht nötig, zur Bereitung von Manganbronze möglichst reine und hochgrädige Ausgangsmaterialien zu verwenden, sondern es genügen Abfallprodukte der Metalle, wenn man nicht in Tiegelöfen, sondern in Flammöfen arbeitet und daher die vorhandenen größeren Chargen normal raffinieren kann. Eine so hergestellte Manganbronze, enthaltend 87% Kupfer, 10% Zinn und 3% Mangan, zeichnet sich durch besonders hohe Zugfestigkeit aus. **(Zentralbl. 1919, IV, 83.)**

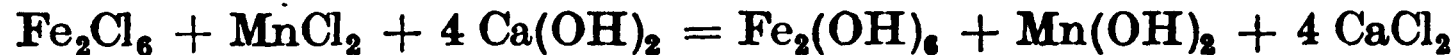
230. Manganbronzen mit Zusätzen.

Zur Gewinnung von Kupfer- oder Ferromangan röstet man geschwefelte Eisen- bzw. Kupfererze, zersetzt den nach der Gleichung



$$2\,FeS_2 = Fe_2S_3 + S$$
$$Fe_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + Fe_2Cl_6$$

erhaltenen Rückstand mit Salzsäure, vermischt die Eisen- bzw. Kupferchloridlauge mit der je nach dem gewünschten Mangangehalt nötigen Menge saurer Manganlauge, die vorwiegend Manganchlorür enthält, sättigt die Lösung mit Kreide ab, fällt mit gelöschtem Kalk, läßt absetzen, entfernt die in der Reaktion



$$Fe_2Cl_6 + MnCl_2 + 4\,Ca(OH)_2 = Fe_2(OH)_6 + Mn(OH)_2 + 4\,CaCl_2$$

erhaltenen Calciumchloridlaugen und reduziert den gewaschenen Niederschlag mit Kohle. Bei der Verarbeitung von Kupferkies röstet man diesen, zersetzt mit Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff Kupfersulfid, röstet dieses zu Sulfür, löst den Röstrückstand in Schwefelsäure und setzt das Sulfat mit Bariumchloridlösung zu Kupferchlorid um, das dann, wie beschrieben, mit Manganlauge vermischt wird. **(D. R. P. 95 443.)**

Über Manganbronze, besonders die Herstellung einer auch bei Temperaturen bis zu 300° ihre Festigkeitseigenschaften nicht verlierenden Gußbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen (Heuslerbronzen) siehe **F. Heusler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 260.**

Die magnetischen Eigenschaften einer Manganaluminiumbronze erreichen nach **D. R. P. 144 340** ihr Maximum, wenn der Aluminiumgehalt die Hälfte des Mangangehaltes beträgt. Zugleich werden die Eigenschaften der Legierung insofern verbessert, als bei einem Zusatz von 5% Aluminium zu einer Legierung von 90% Kupfer und 10% Mangan homogene, dichte, feinkörnige Güsse erzielt werden. Die Herstellung solcher Legierungen ist in **D. R. P. 144 584** beschrieben. Das Maximum der Magnetisierbarkeit von Mangankupfer wird auch erzielt, wenn man auf 30 Tl. Mangan 21—22 Tl. Zinn hinzufügt, ebenso ist auch eine Mangankupferbronze, wenn auch in geringerem Maße magnetisierbar, wenn sie Antimon oder auch auf 1 Atom Mangan 1 Atom Bor enthält.

Über die Herstellung von Mangankupfer als Widerstandsdraht durch Verschmelzen von Kupfer und Ferromangan siehe **E. S. Sperry**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1906, 288.**

Eine unter dem Namen Manganin bekannte Kupfermangandraht enthält 82,12% Kupfer, 15,2% Mangan, 2,29% Nickel und 0,47% Eisen, und eignet sich besonders zur Herstellung von elektrischen Widerständen. Die Herstellung des Materials ist nicht einfach und mit hohen Kosten verbunden, da es schwierig ist, den in dem Eisenmangan enthaltenen Kohlenstoff, der die Widerstandsfähigkeit des Materials stark herabsetzt, völlig auszuschalten. **(E. S. Sperry, Brass World 1905, 255.)**

Besser noch als Manganin eignet sich zur Herstellung von Widerstandsdrähten für elektrische Meßinstrumente eine nicht oxydable Legierung von 84,2% Kupfer, 4,2% Aluminium (an Stelle des Nickels im Manganin) und 11,5% Mangan. Das Material ist dem Manganin besonders hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften überlegen. **(F. Weimer, Zentralbl. 1920, II, 689.)**

Zur Herstellung einer Kupferlegierung im Verhältnis der Atomgewichte der zu legierenden Metalle verschmilzt man 2 Atomgewichte Kupfer und Eisen sowie je 1 Atomgewicht Nickel und Aluminium. Diese gegen Seewasser und die meisten Säuren widerstandsfähige Legierung dient für Zwecke des Maschinen-, Schiff- und Geschützrohrbaues und kann auch verwendet werden, um in der Menge von 6 Tl. eine Legierung aus 54 Tl. Kupfer und 40 Tl. Zink zu veredeln. **(D. R. P. 166 893.)** Nach einer Ausbildung des Verfahrens legiert man zur Erhöhung der Zugfestigkeit und der Dichte der gegossenen Metallegierung je 2 Atomgewichte Kupfer und Eisen, 1 Atomgewicht Aluminium und bis zu 3 Atomgewichten Nickel. **(D. R. P. 184 717.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man 5% der im H. P. verwendeten 54% Kupfer durch 5% 80proz. Eisenmangan und erhält so eine veredelte Messinglegierung, die auch großen Reibungsbeanspruchungen gewachsen ist. **(D. R. P. 188 068.)**

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1890, 432** besteht eine Legierung, die vermöge ihres, den Leitungswiderstand des Kupfers um das 41fache übertreffenden Widerstandes geeignet ist, das Neusilber bei Herstellung von Rheostaten zu ersetzen, aus 18 Tl. Mangan, 67,5 Tl. Kupfer, 1,2 Tl. Aluminium, 5 Tl. Silicium und 13 Tl. Zink.

Zur Herstellung von Mangankupfer verschmilzt man siliciumhaltiges Ferromangan mit reinem Kupfer. Falls das Silicium nicht ausreichen sollte, wird noch siliciertes Spiegeleisen zugesetzt. **(D. R. P. 80 295.)**

Mangankupfer enthält, auf aluminothermischem Wege gewonnen, 60—70% Kupfer, 25—30% Mangan und 1—5% Eisen, doch kann man nach dem silicothermischen Verfahren von **Gin** Legierungen bis zu 77% Mangan erhalten, die sehr zähe sind und auch bei hoher Temperatur großen mechanischen Widerstand zeigen. Das ähnlich zusammengesetzte Ferrocupromangan gewinnt man durch Zusatz von Ferromangan zu Mangankupfer.

Eine hellklingende weiße Manganlegierung erhält man aus rund 80% Kupfer, 18% Mangan und 1% Eisen, eine gelbliche Legierung aus 82% Kupfer, 8% Mangan und 10% Zink, und weißes

Manganneusilber aus rund 78% Kupfer, 12% Mangan, 3% Eisen, 6% Zink und 0,5% Nickel mit Spuren Blei. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 181.)**

Um Kupfer oder Messing zu härten, setzt man der Schmelze nach **A. P. 1 074 285** eine Legierung von 1,48% Mangan, 0,25% Vanadium, 0,12% Aluminium und 98,15% Kupfer, das man zuletzt einführt, zu. Die gegossenen Gegenstände werden rotglühend in Öl abgelöscht und behalten dann auch unter Druck bearbeitet Form und Glanz.

231. Kupfer-Chrom-(Uran-), Kupfer-Titan- und Kupfer-Wolfram-(Vanadin-) legierungen.

Über die Herstellung von Zirkon-, Aluminium-, Antimon- und Chrombronzen und die Abscheidung von Chrom - Kupferlegierungen auf elektrolytischem Wege siehe **R. Kremann, J. Lorber** und **R. Maas, Monatsh. f. Chem. 35, 581.**

Kupfer - Chromlegierungen mit 5—10% Chrom im elektrischen Ofen werden durch Reduktion von Chromoxyd mit Kohle bei Gegenwart von Kupfer oder aus den Oxyden auf aluminothermischen Wege hergestellt. Verwendet werden diese „Cuprochrome" zu Maschinenlagerteilen, auch als Telephon- und Telegraphenleitungsdrähte werden ähnliche Legierungen benutzt. Chrombronzen mit ca. 1,75% Chrom sollen sich als Lagerbronzen nicht bewährt haben.

Um den Härtegrad des Kupfers beliebig zu ändern setzt man ihm wechselnde Mengen von Chrom zu. Die Legierungen können auch dadurch erhalten werden, daß man Chrom- und Kupferverbindungen in Gegenwart von Kohle reduzierend schmilzt. **(D. R. P. 38 102.)**

Chrombronze, ein ausgezeichnetes Material für elektrische Leitungsdrähte, gewinnt man durch Erhitzen von Chromsilicium SiCr mit Kupferoxyd unter Zusatz von metallischem Kupfer und Kalk zur Abscheidung der gebildeten Kieselsäure.

Nach einem Referat im **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 612** enthält „Cromaxbronze", eine weiße, sehr widerstandsfähige Bronzelegierung, 5% Chrom.

Zur Herstellung einer Chromlegierung erhitzt man nach **E. P. 9460/84** 1 Tl. Kaliumbichromat und 1 Tl. Holzkohle in einem Tiegel und verrührt mit 2,5 Tl. geschmolzenem Kupfer und 1,5 Tl. geschmolzenem Zinn.

Zur Herstellung von Chromkupfer rührt man eine dem gewünschten Gehalt an Chrom entsprechende Menge Chromaluminium in geschmolzenes Kupfer ein und fügt zur Verbrennung des überschüssigen Aluminiums und zu seiner Überführung in die Schlacke kleine Mengen Kupferoxyd hinzu. Ebenso kann man sich des Aluminiums als Überträger bei der Herstellung von Eisenlegierungen mit Wolfram, Molybdän, Titan, Silicium, Bor usw. bedienen. **(D. R. P. 82 624.)**

Zur Herstellung von Chromlegierungen, die sich durch besondere Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen (Herdplatten, Formen, Schüreisen) wie auch gegen chemische Einflüsse auszeichnen, führt man in die geschmolzenen Metalle, z. B. Kupfer, Bronze, Messing oder Neusilber, auch Münzmetall, zwischen 0,5—20% elektrolytisch hergestelltes Chrom ein. Dieses wird, um seine Oxydation im Augenblick des Zusatzes zu verhüten, vorher mit einer mehr oder weniger dicken Schicht eines Schutzmetalles (Kupfer, Nickel, Edelmetall, Zink usw.) überzogen. Mit steigendem Chromgehalt steigt die Härte der Legierung bis zur Kaltbrüchigkeit. **(D. R. P. 89 348.)**

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1912, 1229** erhält man eine eisenfreie, sehr zugfeste, der Manganbronze ähnliche Legierung durch Verschmelzen von 110 Tl. Chrom, 143 Tl. Kupfer, 11 Tl. Aluminium, 55 Tl. Nickel und 44 Tl. Zink. Man gießt die Schmelze in Barren und schmilzt sie vor der Verwendung nochmals um.

Zur Herstellung hochprozentiger Kupfer - Titanlegierungen arbeitet man entweder auf aluminothermischem Wege und erhält so einen Titangehalt von etwa 12%, jedoch stets eine Kupfer-Titan-Aluminiumlegierung mit etwa 5% Aluminium, oder man arbeitet in Abänderung des Verfahrens von **W. Borchers** und **H. Petersen** elektrolytisch in der Weise, daß man dem üblichen Flußspatelektrolyten statt des metallischen Kupfers seine Halogenverbindungen, also sein Fluorid, Chlorid oder Chlorür zusetzt. In diesem Falle entstehen stets Kupfer-Calcium- oder Kupfer-Titan-Calciumlegierungen, wobei man bezüglich der ersteren die wirtschaftlich günstigsten Ergebnisse erzielt, wenn man dem geschmolzenen Flußspat Calcium- und Kupferchlorid zusetzt. Das Titan verschlechtert im Kupfer und seinen Legierungen mit Zinn oder Mangan durchwegs die mechanischen Eigenschaften und verbessert die chemischen, ohne daß trotzdem ein technisch verwertbares Produkt entstünde. Auch in Kupfer-Nickellegierungen wird durch das Titan die Festigkeit, ohne daß die Dehnung die zulässige Grenze unterschreitet, bedeutend in die Höhe getrieben, während die Säurebeständigkeit trotz des Titangehaltes sogar um einen geringen Betrag abnimmt. **(F. O. Bensel, Metall u. Erz 11, 10 u. 40.)**

Über eine besondere, an Stelle von Stahl angewendete korrosionswiderstandsfähige Titanbronze, deren Verwendung es ermöglicht, an Stelle von Messingguß geschmiedete Bronzeteile herzustellen, siehe **Metallurg. Chem. Eng. 13, 400.**

Nach **A. P. 935 863** verschmilzt man zur Herstellung einer Bronze von besonders guten Eigenschaften Zink, Zinn, Blei und Mangan in Form ihrer Oxyde mit Titansäure und Aluminium im Windofen und setzt die erhaltene Legierung dem geschmolzenen Kupfer zu.

Zur Herstellung von Legierungen aus Titan und Kupfer mischt man nach **A. P. 1042694** gepulverten Rutil mit Kupferoxyd, formt unter Zuhilfenahme von Wasser oder Öl unter Druck Körper und erhitzt diese in einer Kohlenoxydatmosphäre auf nur 600—800°.

Das Verfahren des **D. R. P. 268657** zur Herstellung von haltbaren, bequem verwendbaren Reduktionsmitteln ist dadurch gekennzeichnet, daß man z. B. metallisches Natrium allein oder zusammen mit vor Oxydation zu schützenden Metallen porösen Körpern, z. B. Kieselgur, bei 100° in einer Stickstoffatmosphäre einverleibt. Dadurch fällt die lästige Aufbewahrung des Natriums unter Erdöl fort. Das Verfahren läßt sich nach vorliegender Erweiterung auch zur Veredelung von Kupferlegierungen verwenden. Man setzt z. B. einer Grundmasse von Kupferspänen neben dem Natrium hochschmelzende Metalle (Titan, Uran, Chrom usw.) als solche oder in Form von Oxyden allein oder zugleich mit Kohlenstoff, Silicium oder Bor zu und erhitzt das Gemenge. Das nun herausschmelzende Natrium benetzt das Metalloxyd, das dabei in feinster Verteilung mit den Grundmetallspänen in Reaktion tritt, und man erhält eine homogene Kupfermetallegierung (z. B. mit Uran), die nunmehr nur noch mit dem restierenden Zink, Zinn oder Aluminium verschmolzen zu werden braucht. Die Legierungen zeichnen sich durch hohe Geschmeidigkeit, gute Gieß- und Schmiedbarkeit und bedeutende chemische Widerstandsfähigkeit aus. **(D. R. P. 302962.)** Vgl. **D. R. P. 336519.**

Zur Herstellung einer Kupfer-Wolframlegierung verwendet man nach **D. R. P. 131514** eine Grundlegierung, bestehend aus einem Gemisch von 57 Tl. Kupfer und 43 Tl. Zink, die nun, je nach dem gewünschten Resultat, Zusätze verschiedener anderer Metallgemische erhält. So erzeugt beispielsweise ein Zusatz von 2 Tl. Phosphor-Wolfram eine goldglänzende Legierung, wenn man 79 Tl. der Grundlegierung mit 3,5 Tl. eines Gemenges von 80 Tl. Kupfer und 20 Tl. Mangan, ferner mit 1,5 Tl. einer Schmelze von 50 Tl. Nickel, 10 Tl. Zinn und 40 Tl. Kupfer und schließlich mit 14 Tl. eines Gemenges von 80 Tl. Kupfer und 20 Tl. Aluminium legiert. Man schmilzt zuerst die Grundlegierung mit den 3 Metallgemischen, setzt dann das Phosphorwolfram zu, läßt erkalten und schmilzt schließlich zur Erzielung einer gleichförmigen Legierung nochmals um.

Zur Herstellung einer homogenen Legierung von Wolfram mit Kupfer, Zink und Zinn setzt man das Wolfram in Form von Phosphorwolfram zu und fördert die Legierungsfähigkeit durch Zusatz von etwa 2% Arsen als Desoxydationsmittel. Geeignete Mengenverhältnisse sind z. B. 87% Kupfer, 6—8% Zink und 6—4% Zinn neben 0,5—1% Wolfram. **(D. R. P. 187416.)**

Die Gewinnung phosphor- und wolframhaltiger Metallegierungen zu verschiedenen Zwecken der Verzierung oder zur Herstellung von Druckwalzen u. dgl., z. B. aus 95 Tl. Kupfer, 3—5 Tl. Wolfram, 1—2 Tl. Phosphor usw., beschreibt **H. Parkes** in **Dingl. Journ. 1850, IV, 78.**

Wolframbronze wird auf aluminothermischem Wege aus geschmolzenem Kupfersilicid und Wolframsäure hergestellt und ist in der Zusammensetzung 95,36% Kupfer, 3,04% Zinn und 1,57% Wolfram sehr fest, zähe und hämmerbar. **(Biermann.)**

Nach **O. Rumschöttel** gelingt es jedoch nicht echte Legierungen von Wolfram mit Kupfer zu erhalten, da ersteres bei höherer Temperatur zwar gelöst wird, vor dem vollständigen Erkalten jedoch völlig ausseigert. Auch mit Zusatz eines dritten Metalles, das mit Wolfram ebenso wie mit Kupfer Legierungen bildet, ist man außerstande Wolfram-Kupferlegierungen zu erzeugen, und letzteres löst auch aus den Legierungen des Wolframs mit Aluminium, Nickel und Kobalt nur diese Metalle und nicht das Wolfram heraus. Ebensowenig gelang es durch Anwendung quaternärer Legierungen durch Lösen von binären Legierungen des Wolframs mit Nickel, Kobalt oder Eisen in Kupfer-Zinklegierungen zum Ziele zu gelangen. **(Metall u. Erz 12, 45.)**

Kupfer-Vanadiumlegierungen können auf verschiedenem Wege, aluminothermisch im elektrischen Ofen oder durch feuerflüssige Elektrolyse, erhalten werden. **(J. Escard,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1605.)**

Vanadinbronze hat bei normaler Dehnung eine sehr hohe Elastizitätsgrenze und Festigkeit. **(Brass World 1911, 244.)**

Eine besonders widerstandsfähige Kupferzinklegierung, die eine schöne goldgelbe Farbe besitzt, hart und zäh ist und sich bei Rotglut schmieden und pressen läßt, wird nach **D. R. P. 254660** erhalten durch Zusatz von 3—15 Tl. einer Legierung von 1 Tl. Vanadium mit mindestens 2 Tl. Eisen, Nickel, Mangan, Kupfer oder Aluminum zu einer Schmelze von 40 Tl. Zink und 45 bis 57 Tl. Kupfer. Der Zusatz von Aluminium ist nötig, da die Legierung nur auf diese Weise ein gleichmäßiges Gefüge erhält.

232. Kupfer-Aluminium-(Magnesium-, Beryllium-)legierungen. Aluminiumbronzen mit Zusätzen.

In den Aluminiumbronzen tritt das Aluminium an die Stelle des Zinns, es werden Legierungen mit ca. 5—12%, meist mit etwa 10% Aluminium verwendet. Diese Bronzen zeichnen sich durch Festigkeit und Zähigkeit aus, die Festigkeit des Kupfers wird durch einen Aluminiumzusatz von 5% auf das Doppelte, bei 10% auf das Zweieinhalbfache erhöht. Bei einem Zusatz von über 10% nimmt die Festigkeit wieder ab. Die vorteilhafteste Legierung für Aluminiumbronzeguß besteht aus 90% Kupfer und 10% Aluminium, für größere Zähigkeit legiert man 9% Aluminium

und 91% Kupfer, zur Erzielung größerer Härte 11% Aluminium und 89% Kupfer. Die 5proz. Aluminiumbronze hat die Farbe von 18karätigem Gold, die 4proz. sieht 14karätigem Golde ähnlich. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1031.)**

Zur Herstellung der Legierung schmilzt man das beste Elektrolytkupfer im Graphittiegel unter einer Holzkohlendecke, fügt das durch Erwärmen getrocknete 99proz. Aluminium zu und erhitzt bis zur Weißglut; dann fügt man zum Herabsetzen der Hitze Abfallmetall bei, gießt in Formen und schmilzt, um tadellose Güsse zu erhalten, noch einmal um. Die Form besteht aus grünem Sand, der so trocken als möglich verwendet werden muß. Man muß für die genügende Zahl von Steigrohren sorgen und einen möglichst langen Einguß verwenden, um die Schlacke von den Gußstücken fernzuhalten. Um Schlackenbildung zu vermeiden, ist es überhaupt anzuempfehlen, langsam und ruhig zu gießen. Vgl. **E. S. Sperry, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 399.**

Zur Herstellung von Zündnadeln für Gewehre bewährt sich besser als Stahl Aluminiumbronze, bestehend aus 89,5% Kupfer mit genau 10,5% Aluminium; 11% des Leichtmetalles machen die Legierung zu spröde, 10% zu weich. **(E. S. Sperry, Brass World 1905, 125.)**

Die Legierung von Kupfer mit 1% Aluminium läßt sich hämmern wie Messing, besitzt die Härte der Bronze, ist durchweg gleichförmig im Bruch, füllt die Formen scharf aus und oxydiert sich nicht beim Guß; die Komposition aus 96 Tl. Kupfer, 4 Tl. Zinn und 1 Tl. Aluminium verhält sich ähnlich und kommt hinsichtlich der Härte, Zähigkeit, Hämmerbarkeit der Aluminiumbronze aus 90 Tl. Kupfer und 10 Tl. Aluminium gleich, ist jedoch wesentlich billiger. **(Ch. Tissier, Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1337.)**

Über die Verwendbarkeit einer 91% Kupfer und höchstens 9% Aluminium enthaltenden, bei bestimmter Temperatur leichtgießbaren Legierung siehe das kurze Ref. in **Chem. Zentr.-Bl. 1920, II, 689.** Aluminiumbronze läßt sich gut gießen, allerdings mit starker Schwindung. Unter Witterungseinflüssen soll sie sich schwärzen.

Nach **Norw. P. 20 967/10** werden Aluminiumkupferlegierungen auch hergestellt aus 75—95% Kupfer und 25—5% Aluminium, oder aus 5 Tl. Kupfer und 1 Tl. Aluminium oder aus 9 Tl. Kupfer und 1 Tl. Aluminium.

Zur Herstellung schmiedbarer und streckbarer Aluminiumlegierungen schmilzt man das Kupfer als Hauptmetall, setzt dann das Aluminium zu und sofort, wenn es geschmolzen ist, 227 g Kaliumbichromat und 114 g Borax zu 45 kg der Legierung. Die stürmisch verlaufende Oxydation des Aluminiums bewirkt innige Mischung der Metalle, und der Borax löst die Oxyde so schnell, wie sie gebildet werden, so daß der Sauerstoff vollkommen ausgenützt wird. Wünscht man eine Legierung von größerer Härte zu erhalten, so setzt man die Oxydations- und Flußmittel vor dem Aluminium zu. **(A. P. 982 218.)**

Zum Schmelzen von Aluminiumbronze, die auf 90 bzw. 95 Tl. Kupfer 10 bzw. 5 Tl. Aluminium, evtl. auch noch Silicium, enthält, bedeckt man die Schmelze mit feinem Kohlenpulver und kühlt sie, ganz im Gegensatz zum Stahl, wenn man Bronze zum Drahtziehen herstellen will, schnell, wenn sie jedoch hart werden soll, möglichst langsam ab. In letzterem Falle erhitzt man die Bronze am besten im Holzkohlenpulver bis zur Rotglut und läßt sie in diesem schlechten Wärmeleiter erkalten.

Siliciumfreie, 10% Aluminium enthaltende Aluminiumbronze zeigt gegenüber der Einwirkung von Meerwasser oder Sulfitlauge von der Stärke, wie sie in der Cellulosefabrikation verwendet wird, besonders hohe Beständigkeit. Setzt man den Abnützungsgrad der Bronze, z. B. bei 18stündiger Einwirkung 80—90° heißen Meerwassers, gleich 1, so sind diese Zahlen bei Aluminiumbronze mit 2,8% Silicium, 3,5proz. Aluminiummessing, Phosphorbronze und Deltametall gleich 39; 101; 116; 450. Ebenso wie Silicium erhöht auch die Anwesenheit von Eisen den Abnützungsgrad der dem Einflusse saurer Stoffe ausgesetzten Aluminiumbronze ganz wesentlich. — Dieses Material ist also besonders geeignet zur Herstellung der Kocherarmaturen in Cellulosefabriken, zur Erzeugung der Siebe für Papierfabriken und zur Verarbeitung auf Druckwalzenmaterial; ihrer Härte wegen eignen sich die Legierungen auch, da die Härte nicht mit Sprödigkeit verbunden ist, als Lagermetall, zur Herstellung von Pulverwalzen, da sie nicht wie Stahlwerkzeuge zur Funkenbildung neigen, wegen ihrer Festigkeit und Elastizität zu physikalischen Instrumenten, z. B. Wagebalken, dann zu Bijouteriewaren, Gehäusen von Taschenuhren usw., und schließlich auch als Material für Hochofendüsen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 489.)**

Günstig auf die Eigenschaften der Aluminium-Kupferlegierungen wirkt der Zusatz von 2—3% Cadmium, ebenso erhöhen 0,5% Vanadium die Bruchfestigkeit einer Aluminiumbronze (5,5% Al) auf das Doppelte. **(Gènie civil 55, 88.)**

Als Gußformenlegierung für Eisengießereien eignet sich eine Schmelze von 100 Tl. 10proz. Aluminiumbronze, je 2 Tl. Zink und Zinn, 0,5 Tl. Mangan, 0,25 Tl. Phosphor und 1,5 Tl. Blei. Wenn die Legierung einen Schmelzpunkt von 800° erreicht hat, gießt man die Masse in Formblöcke und schmilzt sie zur Gewinnung des wenig oxydierbaren, sehr festen und harten Endproduktes noch einmal um. **(D. R. P. 45 021.)**

Nach **D. R. P. 28 117** legiert man zur Herstellung einer guten Aluminiumbronze 84 Teile Kupfer mit je 8 Teilen einer Legierung von 15 Teilen Aluminium, 85 Teilen Zinn einerseits und 17 Teilen Nickel, 17 Teilen Kupfer und 66 Teilen Zinn andererseits.

Eine Aluminium-Nickelbronze besteht nach **D. R. P. 127 414** aus 89% Kupfer, 9,5% Aluminium und höchstens 1,5% Nickel. Als Desoxydationsmittel setzt man dem geschmolzenen

Kupfer 0,5% Phosphor als Phosphorkupfer und 1,5% Magnesium zu, das der Legierung im Moment des Flüssigwerdens beigegeben wird.

Zur Herstellung einer gegen chemische Agenzien sehr widerstandsfähigen Bronze von bedeutender Zugfestigkeit und der Zähigkeit des besten Stahles verschmilzt man bei Anwendung der Bestandteile im Verhältnis der Atomgewichte zuerst 65,4 Tl. Zink und 27,1 Tl. Aluminium, fügt dann 28,4 Tl. Silicium zu und gießt die Masse in 63,6 Tl. geschmolzenes Kupfer. 5,5 Tl. dieser Legierung werden dann einer Schmelze von 81 Tl. Kupfer und 13,5 Tl. Aluminium zugesetzt. **(D. R. P. 155 908.)** Weitere Beispiele siehe im Original. Nach **Zusatz D. R. P. 169 301** wird eine stahlharte, für die Zwecke des Schiffbaues und zur Herstellung von Geschützrohren geeignete, **außerordentlich zugfeste Bronze erhalten durch Zusammenschmelzen von 8 kg Kupfer, 769,2 g Aluminium und 238 g jener durch Legieren der Bestandteile im Verhältnis der Atomgewichte hergestellten Metallmischung.**

Über diese Rübel-Bronzen, das sind Legierungen, deren einzelne Komponenten im einfachen oder mehrfachen Verhältnis ihrer Atomgewichte zueinander stehen und die demnach als chemische Verbindungen aufgefaßt werden können, siehe auch Techn. Rundsch. 1909, 665.

Nach **D. R. P. 146 985** wird eine zur Herstellung von Rakeln geeignete Aluminiumbronze hergestellt durch Verschmelzen von 86,0—89,0 Tl. Kupfer, 12,5—7,5 Tl. Aluminium, 1,0—2,0 Tl. Blei und 0,5—1,5 Tl. Mangan. Diese Legierung liefert Rakeln, die Stahlrakeln gegenüber bei gleicher Härte und Elastizität viel säurebeständiger sind und überdies große Härte und Druckfestigkeit besitzen.

Eine verschiedenen Zwecken dienende Aluminiumbronze setzt sich nach E. P. 29 184/10 zusammen aus 86—94% Kupfer, 6—11% Aluminium und 0,5—5% Mangan; ein Teil des letzteren wird der geschmolzenen Masse in Form einer Kupfermangan- oder Aluminiummanganlegierung erst kurz vor dem Guß zugesetzt.

Zur Herstellung einer Aluminiummanganbronze verschmilzt man nach **Ö. P. Anmeldung 5744/13** 88,16% Kupfer mit 10% Aluminium und fügt 1,2% Mangan und 0,64% Zink hinzu.

Eine schmiedbare Aluminiumbronze mit 20% und weniger Mangan und 6% und mehr Aluminium ist nach dem Abschrecken des rotglühend geschmiedeten Stückes in kaltem Wasser oder Quecksilber zunächst vollkommen unmagnetisch, erreicht jedoch schnell das Maximum der Magnetisierbarkeit, wenn man es einige Stunden in siedendem Xylol altern läßt. Die Hysteresis ist in diesem Falle verschwindend klein, wird jedoch um so stärker, je langsamer man das rotglühende, nicht abgeschreckte Stück erkalten läßt. Auch auf diese Weise läßt sich demnach die Magnetisierbarkeit der Aluminiumbronze hervorrufen. **(Fr. Heusler und F. Richarz, Z. f. anorg. Chem. 1909, 265.)**

Eine Legierung aus 87 Tl. Kupfer, 9,8 Tl. Aluminium und 3,14 Tl. Eisenlegierung ist widerstandsfähig gegen Schwefel-, Phosphor-, Milch-, Wein- und Essigsäure, ferner auch gegen Natronlauge, wird jedoch durch konzentrierte Salpetersäure, ferner auch von Salzsäure und Ammoniak stark angegriffen. Dasselbe Verhalten zeigte eine Legierung von 85,6 Tl. Kupfer, 10,81 Tl. Alminium und 3,57 Tl. Eisenlegierung, sie erwies sich jedoch gegen Schwefelsäure beständiger als die erste Komposition, besonders in Form geschmiedeter Stücke, die von 35proz. Schwefelsäure nur halb so stark angegriffen wurden als gewalzte Bleche oder gegossene Waren. **(O. L. Kowalke, Chem. Zentr.-Bl. 1920, IV, 252.)**

Über Herstellung einer aus 90% Kupfer und 10% Boraluminium bestehenden Kupferaluminiumlegierung, die sich je nach der Größe des Borzusatzes zur Fabrikation von **Meißeln, Messern** und anderen Werkzeugen eignet, siehe **A. P. 1 076 973.**

Nach **Boudouar** sind Kupfermagnesiumlegierungen bis zu 70% Kupfer weiß, bei 80% gelblich, bei 90% gelb. Bei 10% Kupfergehalt ist die Magnesiumlegierung noch dehnbar, mit mehr als 10% bis zu 70% wird sie spröde. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1903, 229.)**

Eine Legierung, die ebenso stark magnetisch ist wie Gußeisen („Heusler-Legierungen") besteht nach einem Referat in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 7,** aus 12% Aluminium, 25% Magnesium und 63% Kupfer. Bei 300° verschwindet der Magnetismus vollständig, kehrt jedoch beim Abkühlen wieder, wenn jedoch auf 500° erhitzt und rasch abgekühlt wurde, erhält man um 20% niedrigere Magnetisierungswerte.

Über Herstellung einer Legierung von Kupfer mit Beryllium siehe **D. R. P. 94 507.**

233. Kupfer-Siliciumlegierungen. Siliciumbronze und Zusätze.

Grief, J. B., Silicium-Bronzeleitungen. Wien 1885.

Siliciumbronze ist eine Kupfer-Zinn-Siliciumlegierung, die für telegraphische und telephonische Instrumente Verwendung findet. Man erhält diese Legierungen, deren Schmelzpunkt mit steigendem Siliciumgehalt wächst, durch Erhitzen von Kupfererz, Quarz und Koks im elektrischen Ofen. Meist enthält die Legierung nur 0,2—0,5% Silicium; selten werden mehr als 3,5% Silicium zugesetzt. Der Zinngehalt ist sehr gering, die reinen Kupfer-Siliciumlegierungen, wie sie in der Zusammensetzung: 99,9—99,98% Kupfer und 0,1—0,02% Silicium zu telegraphischen Leitungsdrähten benutzt werden, enthalten gar kein Zinn.

Nach **W. Hampe, Chem.-Ztg. 1888, 893** besteht die Legierung für Siliciumbronze - Telegraphendraht aus 99,94% Kupfer, 0,03% Zinn und 0,02% Silicium; für einen Telephondraht aus 97,12% Kupfer, 1,62% Zink, 1,14% Zinn und 0,05% Silicium. Letzteres ist nur Desoxydationsmittel.

Eine verwendbare Siliciumbronze ergab nach **F. Lipp** bei der Untersuchung einen Gehalt von rund 97—98% Kupfer, 1,3—0,1% Zinn, 1,6—0,03% Zink und 0,004—0,0025% Silicium. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 181.)**

Zur Herstellung eines Siliciumbronzedrahtes, der besonders für elektrische Leitungen an den Kurven von Straßenbahnen verwendet wird, verschmilzt man 44,5 kg Kupfer mit 623,7 g Zinn und 228,8 g 10proz. Siliciumkupfer im elektrischen Ofen. Das Drahtmaterial aus der früher **(D. R. P. 20 667)** auf umständlicherem Wege mit einem Flußmittel aus 600 Tl. Glaspulver, 450 Tl. Kaliumkieselfluorid, 250 Tl. Kochsalz, 75 Tl. Soda, 60 Tl. Kaliumcarbonat und 560 Tl. Calciumchlorid im Flammofen hergestellten Schmelze war ungleichmäßig. Dieser Siliciumbronzedraht besitzt nach dem Matthiesen-Standard eine elektrische Leitfähigkeit von 41% für geglühten und von 40% für hartgezogenen Draht bei einer Spannungsfestigkeit von 6524,5 kg/qcm. Der als Siliciumbronzedraht auf den Markt kommende phonoelektrische Draht enthält kein Silicium, sondern besteht nur aus 96,65% Kupfer und 1,35% Zinn. **(E. S. Sperry,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1905, 326.)**

Zur Herstellung von Leitungsdrähten und elektrischen Widerständen dienen ausschließlich Kupfer, Silber und Gold in Form ihrer Legierungen, und zwar werden diese für den Großbedarf aus Kupfer und Eisen, für spezielle Apparate aus Silber und Nickel und für Präzisionsinstrumente aus Platin und Gold hergestellt, wobei Zusatzmetalle, z. B. Kobalt und Mangan (für Nickel und Kupfer), Iridium und Palladium (für Edelmetalle), Zinn und Zink (als Messing und Bronze) als verdünnende Zusätze und Kohlenstoff, Silicium und Phosphor in geringen Mengen allen diesen Legierungen zur Härtung zugesetzt werden können. Eine Verdrängung der genannten drei Grundmetalle durch andere oder deren Legierungen ist völlig ausgeschlossen, und man kann nur trachten, Kombinationen zu finden, die gewisse mechanische oder chemische Eigenschaften des Ausgangsmaterials verbessern. Die Erfindertätigkeit hat daher nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn sie sich diese Erkenntnis zunutze macht. **(W. Guertler, Metallurgie 1908, 292.)**

Eine auch unter Hochdruck wasser- und dampfdichte Bronze wird nach Chem.-Ztg. Rep. 1911, 228 erhalten aus 78 Tl. reinstem Kupfer, 10 Tl. Messing von 30% Zinkgehalt, 12 Tl. Zinn, 1,4 Tl. Zink und 0,12 Tl. Kupfersilicid (mit 10% Siliciumgehalt).

Silicium hat die gleiche desoxydierende Wirkung wie der Phosphor. Als desoxydierenden Zusatz verwendet man meist Ferrosilicokupfer, das z. B. 2—3% Eisen, 93—89% Kupfer und 6—3% Silicium enthält, und das durch Einwirkung von Carborundum auf ein Gemisch von Eisen und Kupferoxyd, ähnlich wie das Ferrosilicochrom, durch Reduktion eines Gemisches von Chromeisenstein und Quarz oder durch Einwirkung von Carborundum auf Eisen- und Chromoxyd hergestellt wird.

Die Herstellung des Siliciumkupfers aus Ferrosilicium und Kupfer im Flammofen zur Gewinnung eines bis zu 3% Silicium enthaltenden Produktes ist in **D. R. P. 36 607** beschrieben. Zugleich finden sich in der Schrift Hinweise auf die Verwendung des Materials, das schon mit einem Gehalt von 0,03% Silicium wertvolle Desoxydationswirkungen zeigt, zur Metallraffination, zur Herstellung von Silicium-Manganbronze und anderen Metallbronzen, z. B. Siliciummessing oder auch zur Gewinnung von Neusilber mit Siliciumgehalt. Die Legierungen werden durch diesen Zusatz fester und dehnbarer, lassen sich zu Draht ziehen uud zeigen wie z. B. ein Siliciumkupferdraht, erhöhtes elektrisches Leitungsvermögen.

Zur Herstellung von Siliciumbronze soll man nach **D. R. P. 27 570** zuerst Legierungen der Bronze, des Kupfers oder Zinns mit Natrium herstellen und diese Schmelzen dann mit Kieselfluoralkali erhitzen, so daß unter dem Einfluß des Natriums Silicium frei wird, das im Entstehungszustande mit der Bronze verschmilzt.

Zur Herstellung von Silicium- oder Phosphorbronze schmilzt man das Kupfer in einem Schmelztiegel, in dessen Boden ein Graphitstab den negativen Pol der Stromquelle bildet, bedeckt das flüssige Metall mit einer Schicht Fluorsiliciumkalium, in das der positive Pol eintaucht, und erhält so die Silicium-Kupferlegierung. Ähnlich kann man auch aus Zink und Kryolith Zink-Aluminiumlegierungen erhalten. **(Warren, Chem. News 56, 153.)**

Zur Herstellung des harten, festen und gußfähigen Siliciumkupfers erhitzt man ein mit einem Gemisch von 150 Tl. Kupfer, 20 Tl. Kieselerde und 20 Tl. Kohle überschichtetes Gemenge von 30 Tl. entwässertem Kupferchlorid, 8 Tl. Kieselerde und 3 Tl. Kohle auf Rotglut solange noch Chlor entweicht, erhitzt dann weiter auf Weißglut und erhält so eine Kupferlegierung mit 8% Silicium. Das Kupferchlorid kann durch Kochsalz, ferner auch die Kohle dadurch ersetzt werden, daß man die übrigen Bestandteile mit Teer brikettiert, die Stücke mit Kohlenpulver überdeckt und voneinander getrennt zunächst bis zur Verkohlung des Teers und dann weiter bis zum Schmelzen erhitzt. Man setzt zweckmäßig während der Schmelzarbeit Holzkohle mit Quarz und Kalk als schlackenbildende Zuschläge zu, um das entstehende Siliciumkupfer durch einen Schlackenmantel zu schützen. Das Kochsalz kann ferner durch Erdalkali- oder Magnesiumchloride ersetzt werden, ferner führt auch die Verwendung eines Gemenges von

75 Tl. Kupfer oder 95 Tl. Kupferoxyd mit 30 Tl. Kieselerde und 30 Tl. Flußspat zum Ziele. **(D. R. P. 47 201 und 48 029.)**

Da es unmöglich ist mehr als 12,1% Silicium in einer Kupferschmelze in Lösung zu bringen, müssen alle bisher vorgeschlagenen Formeln für Kupfer-Siliciumverbindungen mit höherem Siliciumgehalt ausscheiden. **(A. Sanfourche, Zentralbl. 1920, I, 409.)**

234. Kupfer-, Blei-(Wismut-, Antimon-, Bor-, Arsen-)legierungen.

Eine für verschiedenartige Zwecke geeignete Legierung besteht nach **A. P. 1 359 064** aus 47—68 Tl. Kupfer, 30—50 Tl. Blei, 1—5 Tl. Nickel, 0,5—1,5 Tl. Arsen, 2,5 Tl. Mangan, 0,5 Tl. Phosphor und 0,5 Tl. Eisen.

Größerer Wismutgehalt macht Kupfer außerordentlich brüchig, da Wismut in erstarrtem Zustand in Kupfer unlöslich ist. Die Zerreißfestigkeit wird durch einen Wismutgehalt von ca. 0,18% erhöht, die elektrische Leitfähigkeit bedeutend herabgesetzt. Bei Bronzen vermindert ein geringer Wismutgehalt die Schwindung, aber auch die Festigkeit.

Zur Herstellung von Wismutbronze, die sich zur Anfertigung von besonders harten, hochglänzenden Gegenständen, z. B. Achslagern, Ventilen oder auch Lampenreflektoren eignet, verschmilzt man 1 Tl. Wismut, 24 Tl. Nickel, 25 Tl. Kupfer und 50 Tl. Antimon oder man setzt einer Legierung aus 45 Tl. Kupfer, 22,5 Tl. Zink und 32,5 Tl. Nickel 0,4 Tl. einer Legierung aus 1 Tl. Wismut und 16 Tl. Zinn zu. Die letztere Komposition eignet sich nicht nur zur Herstellung von der Einwirkung des Seewassers ausgesetzten Gegenständen, sondern ihres hellen Klanges wegen auch als Klaviersaitenmaterial. Eine Wismutbronze für Gegenstände des Hausbedarfes besteht aus 69 Tl. Kupfer, 20 Tl. Zink und 10 Tl. Nickel, denen man 1 Tl. einer Legierung von 1 Tl. Wismut, 1 Tl. Aluminium und 15 Tl. Zinn zusetzt, eine weichere, jedoch zähe Komposition besteht aus 47 Tl. Kupfer, 21 Tl. Zink, 30,9 Tl. Nickel, 1 Tl. Zinn und 0,1 Tl. Wismut. **(D. R. P. 29 020.)**

Antimon und Arsen wirken ähnlich wie Wismut auf Kupfer ein. Eine Legierung aus gleichen Teilen Kupfer und Antimon ist das violette Venusmetall, das sehr polierfähig, aber äußerst spröde ist. Die Bronze erhält durch Antimonzusatz grobkrystallinisches Gefüge, die Auspehnung wird herabgesetzt, bei 3% auch die Schwindung. Bei höherem Antimongehalt wird die Bronze hart und spröde.

Reines Kupfer wird durch Anwesenheit von 0,3—0,4% Antimon oder gleichen Teilen Nickel und Antimon günstig beeinflußt, was Härte und Qualitätswert betrifft, doch wirkt das Antimon schädlich, wenn gleichzeitig mehr als 2% Nickel oder Mangan vorhanden sind. **(W. Stahl, Metall u. Erz 1918, 395.)**

Zur Herstellung einer säurefesten Bronze verschmilzt man nach **D. R. P. 33 104** 15 Tl. Kupfer, 2,34 Tl. Zinn, 1,82 Tl. Blei und 1 Tl. Antimon.

Zur Herstellung einer Metallmischung für Ausfütterung gußeiserner Schieber schmilzt man 30 Tl. Kupfer mit 70 Tl. Antimon und gießt die Masse unter stetem Rühren in 13 mm starke Platten aus; dann schmilzt man 45 oder 90 Tl. Zinn, setzt 5 bezw. 10 Tl. der ersten Legierung zu und gießt wieder 13 mm starke Platten. In letzterem Zustande ist die Komposition, in einem Gießlöffel, jedoch nicht zu warm, geschmolzen, für Schieber-, Achs-, Kuppelstangen, Exzenterringe usw. zu verwenden. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 30.)**

In **E. P. 3308/1881** wird als Bronzemischung eine Legierung von 94 Tl. Kupfer, 5 Tl. Zinn und 0,2 Tl. Antimon, zur Herstellung von Lagermetall eine Kombination von 83 Tl. Kupfer, 15,5 Tl. Zinn und 1,5 Tl. Antimon empfohlen.

Zur Herstellung von Borkupfer erhitzt man Fluorbor mit Kupfer auf 1400° und mehr oder verschmilzt Fluorcalcium mit glasiger Borsäure und setzt diese Mischung dem Kupfer zu. Das Bor wird im Kupfer gleichmäßig verteilt zurückgehalten, auch wenn die Schmelze erstarrt; es gerät also nicht wie bei anderen Verfahren in die Schlacke. **(D. R. P. 277 294.)**

Nach **A. P. 1 023 604** erhöht ein Zusatz von $^1/_3$—$^1/_{10}$% metallischem Bor oder $^1/_{10}$—1% Borcarbid mit Kupfer auf 1350° erhitzt die Leitfähigkeit dieses Metalles um 95%, und bewirkt seine leichte Gießbarkeit mit Erzielung völlig dichter und homogener Güsse. Vgl. **A. P. 1 066 428:** Herstellung einer Blei-Kupfer-Zinnlegierung mit Borzusatz, um das Ausschwitzen des Bleies zu verhindern.

Metallisches Arsen in Mengen von 0,1—0,5% macht Kupfer sehr zähe und weich. **(Chem.-Ztg. 1892, 728.)** Ist aber arsenige Säure im Kupfer vorhanden, also neben Arsen noch Sauerstoff, so wird das Kupfer sehr hart und kaltbrüchig, z. B. bei einem Gehalt von 0,55% Arsen und 0,42% Sauerstoff. Zu Feuerbüchsen ist ein Gehalt von 0,15—0,45% Arsen günstig.

Chinesisch - Pétong oder weißer Tombak ist eine Legierung von ca. 70% Kupfer und 30% Arsen von weißer Farbe und großer Härte, glänzend und politurfähig, die aber leicht anläuft. Benutzt wurde sie hauptsächlich vor der Erfindung des Neusilbers. Arsengehalt mindert die Bruchgrenze der Bronze etwas herab, die Streckgrenze wird jedoch gehoben, die Dehnung bei mehr als 0,3% Arsen vermindert. **(Heyn und Bauer.)**

In Kupferlegierungen mit 0,5—3% Arsen wächst die Härte des Kupfers mit dem Arsengehalt ebenso wie auch der elektrische Widerstand von 0,077 auf 0,611 (bei 2,58% Arsen) Ohm steigt und die Leitfähigkeit von 100 auf 12,6 fällt. Ähnlich, wenn auch geringer, beeinflußt auch Antimon die Kupfereigenschaften. **(A. H. Hiorns und S. Lamb, J. Soc. Chem. Ind. 1909, 451.)**

Nach **C. Heckmann** verbessert ein Arsengehalt von höchstens 1% die Eigenschaften des Kupfers, das noch einige Zehntel Prozent Nickel enthält, im Gegensatz zu den Anschauungen von **Stahl (Metallurgie 6, 610)** wesentlich, besonders wenn das Metall zur Herstellung von Feuerbüchsen und Rundkupfer Verwendung finden soll. **(Metallurgie 1909, 760.)**

Auch die geringsten Arsenmengen, die z. B. in nicht arsenfreiem Kupfer vorhanden sind, machen das aus ihm hergestellte Messing kaltbrüchig und spröde, während arsenhaltiges Kupfer allein in der Wärme größere Widerstandsfähigkeit besitzt als reines Kupferblech und daher mit diesem Arsengehalt von 0,35—0,50% zu Stabbolzen im Lokomotivbau verwendet wird. **(A. Westmann, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1903, 655.)**

Zur Herstellung einer Metallegierung, die als Zusatz zu Bronzen, deren Elastizität, Festigkeit und Dichte weitgehender erhöhen soll als Phosphorbronze, bringt man in geschmolzenes Kupfer oder Zinn (etwa 16%) Arsen in Kupferhülsen gefüllt ein, verrührt die Schmelze, granuliert sie durch Eingießen in Wasser und schmilzt die Granalien noch einmal um. **(D. R. P. 46 214.)**

Eine stahlharte, weiße, allerdings zugleich auch siegellackspröde Spiegelmetalllegierung von hohem Glanz erhält man durch Zusatz von 1—2% metallischem Arsen zu einer Bronze aus 2 Tl. Kupfer und 1 Tl. Zinn. **(Zentralbl. 1919, IV, 539.)** Vgl. **D. R. P. 126 999.**

Eine besonders dehnbare und zähe Legierung für Maschinenteile besteht nach **A. P. 1 024 561** aus 50 kg Kupfer, 50 kg Blei, 500 g Arsen und 31 g Phosphor.

235. Kupfer-Phosphorlegierungen. Phosphorkupfer- und -zinnerzeugung.

Beim Schmelzen nimmt die Bronze Sauerstoff auf, es bildet sich Kupferoxydul und wahrscheinlich auch Zinnoxydul; diese Oxyde lösen sich im flüssigen Metall und beeinflussen die Legierung ungünstig, sie schmelzen dickflüssig, füllen die Formen schlecht aus und zeigen erkaltet geringe Festigkeit. **Künzel** beobachtete nun erstmalig 1869, daß gewisse Mengen Phosphor desoxydierend auf die Bronzeschmelze einwirken und damit war der Anstoß zur Entstehung der Phosphorbronzeindustrie gegeben. Man fügt der Schmelze den Phosphor meist in Form von 1—3,5proz. Phosphorkupfer oder -zinn zu, also als Hilfslegierungen, die eine genaue Dosierung des Phosphorzusatzes gestatten. Der Phosphor bindet den Sauerstoff der Metalle an sich, geht aber selbst nur zu einem geringen Bruchteil in die Legierung ein. Eine gute Phosphorbronze soll nur Spuren, höchstens 0,1% Phosphor enthalten, da sonst die Festigkeit mehr als durch Sauerstoffgehalt gestört wird. Bei geringem Phosphorgehalt aber werden Härte und Festigkeit um 33% erhöht, auch die Dünnflüssigkeit der Schmelze wird gesteigert.

Guillet gibt folgende Werte an:

Cu	Sn	P	Zn	Prop.-Grenze	Festigkeit	Dehnung
90,93	9,03	—	—	9,3	24,6	23
90,85	8,92	Spur	0,23	11,3	26,5	30
89,18	9,60	0,47	0,75	9,3	21,4	6

Die Phosphorbronze findet Anwendung für Maschinenteile, z. B. Dampfventile mit 7% Zinn, für Schiffsbleche, Torpedos, Hochofenformen, Gegenstände, die chemischen Einflüssen unterworfen sind. Phosphorbronze mit 4—5% Zinn gebraucht man wegen der hohen Bruchfestigkeit oft an Stelle von reinem Kupfer zu Leitungsdrähten, obgleich die Leitfähigkeit viermal kleiner ist. 10—11% Zinn enthaltende Phosphorbronze dient zur Herstellung von Zahnrädern.

Über die Verwendung der Phosphorbronze als Schiffsbeschlag, für Maschinenteile, für Zeugdruckwalzen, zur Herstellung von Telegraphendraht, Glocken, Scheidemünzen, Kunstgegenständen usw. siehe **C. Künzel,** ausführliches Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1875, 208** und **A. Dick** in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1876, 199.** Vgl. **D. Ind.-Ztg. 1874, Nr. 37.**

Über die Verwendung der Phosphorbronze siehe ferner **Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 784.**

Phosphorbronze soll übrigens nach **W. Kalmann, Chem.-Ztg. 1897, 853** kein Aluminium enthalten, weil Phosphoraluminium mit Wasser oder bei der mechanischen Bearbeitung unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas zerstört wird.

Die englische Phosphorbronze für Marinezwecke besteht nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 364,** aus 90% Kupfer, 9,7% Zinn und 0,3% Phosphor. Sie darf jedenfalls kein Zink enthalten, da schon ein Gehalt von 0,01—0,02% beim Gießen einen schädlichen Einfluß geltend macht.

Phosphorkupfer war auch in den Waffen und Werkzeugen der alten Völker enthalten, die die Kupfer- und Zinkerze jedenfalls unter Zusatz phosphorhaltiger tierischer Abfälle oder apatithaltiger basischer Eruptivgesteine verschmolzen. **(E. Přiwoznik, Berg- u. Hüttenm. Jahrb. 1886, 59.)**

Zur Herstellung von Phosphorkupfer oder Phosphorzinn erhitzt man Apatit, Knochen oder Thomasschlacke im Gemenge mit der zur Bildung eines Mono- bzw. Bisilicates erforderlichen Kieselsäuremenge, ferner mit dem entsprechenden Metall, evtl. in Oxydform, und der zur Reduktion nötigen Kohle zusammen und erhält so



$$x\,(2\,ROP_2O_5 + SiO_2 + 10\,C) + y\,Me = x\,R_2O_2SiO_2 + x\,2\,P\,y\,Me + x\,10\,CO\,,$$

besonders wenn Soda oder Flußspat als Flußmittel zugesetzt werden, unter den Silicaten das geschmolzene, abstechbare Phosphormetall. Im Gebläseschachtofen wird an Stelle des Sandes Lehm verwendet, der zur Brikettierung der übrigen Bestandteile dient. **(D. R. P. 45 175.)**

Zur Erzeugung von Phosphorkupfer erhitzt man 188 Tl. trockenes Kupferphosphat mit 52 Tl. Kohlenpulver und erhält glänzende, stahlgraue, leicht pulverisierbare Granalien von der Zusammensetzung Cu_6P_2, die an der Luft unverändert bleiben und erst nach Jahren matt anlaufen. Auch 20proz. Phosphorkupfer von der Zusammensetzung Cu_4P_2 geht beim Glühen im Kohlentiegel unter Borax in jene stabilere Verbindung über. **(Berg- u. Hüttenm. Jahrb. 1886, 59.)**

Zur Herstellung von Phosphorbronze schmilzt man nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1897, 320** 90 Tl. Kupfer unter Holzkohle, setzt 11 Tl. Zinn und schließlich 7 Tl. Phosphor zu, den man zur Verhütung der Oxydation vorher durch kurzes Einlegen in eine Kupferlösung mit Kupfer überzieht.

Zur Herstellung von Phosphorzinn und Phosphorkupfer verfährt man am wirtschaftlichsten in der von **C. Vickers** angegebenen Weise. Man geht, um bleifreie Legierungen zu erhalten, von reinem Zinn aus, das durch Eingießen in kaltes Wasser gekörnt und in dieser Form auf den Boden eines neuen, gut ausgeglühten und wieder abgekühlten Tiegels gebracht wird. Abwechselnd schichtet man nun übereinander dünne Phosphor- und Zinnschichten, bedeckt schließlich den Tiegelinhalt mit einer stärkeren Zinnkorndecke und schmilzt im Ofen bei gelinder Hitze zusammen. Die Schmelze wird in kleine Blöcke gegossen und ist dann direkt verwendbar, doch ist bei Herstellung der Legierung darauf Bedacht zu nehmen, daß stets etwas Phosphor verdampft, so daß man für den höchst erreichbaren Gehalt von 5% Phosphor einen gewissen Phosphorüberschuß zusetzen muß. Zur Herstellung von Phosphorkupfer verfährt man wie beim Phosphorzinn angegeben ist, doch kann man das Kupfer statt es zu körnen auch in Form von Spänen verwenden; auch erhält man im Gegensatz zur Zinnlegierung, Kupferlegierungen, die bis zu 15% Phosphor enthalten. **(Stahl u. Eisen 35, 349.)**

Zur Herstellung von Phosphorkupfer preßt man den geschmolzenen Phosphor unter Luftabschluß und unter hydraulischem Druck in genau bestimmbaren Mengen in geschmolzenes Kupfer ein, vermeidet so das Verbrennen des Phosphors und ist nicht an eine bestimmte Sorte von Altkupfer gebunden. **(D. R. P. 281 293.)**

Zur Herstellung von 15proz. Phosphorkupfer läßt man Phosphordampf in einer besonderen, von **P. E. Demmler** in **Metal Ind. 18, 314** beschriebenen Vorrichtung auf 400° heißes Kupfer einwirken und erhält so eine schmelzbare und gießbare schwarze, brüchige Masse mit stark glänzenden frischen Bruchflächen. In ähnlicher Weise wurden auch die Legierungen des gelben Phosphors, ferner des Arsens und Selens mit Schwermetallen erhalten. Vgl. ebd. **17, 144.**

Ein eigenartiges Verfahren der Herstellung von Phosphorbronze- oder Phosphormessingdrähten durch Behandlung des Drahtes in einer Lösung, die 85% Wasser, 10% Schwefelsäure und 5% Phosphor gelöst in Schwefelkohlenstoff oder Olivenöl enthält, und folgendes Erhitzen des so vorbereiteten Drahtes in einer Phosphordampfatmosphäre ist in **D. R. P. 22 701** beschrieben.

Zur Herstellung von Phosphorkupfer auf nassem Wege verrührt man 55 Tl. Kupferhammerschlag mit 5 Tl. Gummi arabicum und 25 Tl. heißem Wasser, trägt 10 Tl. roten Phosphor ein und gießt die Masse sofort in Formen oder preßt sie kalt in Stücke von bestimmtem Gewicht, die als Legierungszusatz dienen sollen. **(D. R. P. 93 189.)**

236. Phosphormetallgewinnung, Phosphorbronzezusätze und -verwendung. — Kupferamalgam.

Zur Einführung von Phosphor und Eisen in Bronze- und Messinglegierungen setzt man die Zusatzmetalle auch in Form von 5—50proz. Phosphoreisen zu, das man dadurch erhält, daß man 1 Tl. Eisen und 1—2 Tl. Phosphorkupfer oder Phosphorzinn oder 3—20% Eisen enthaltendes Zink mit Phosphorkupfer zusammen schmilzt und diese Legierung dem z. B. 2% Zink enthaltenden Kupfer zusetzt. **(D. R. P. 18 603.)**

Zur Herstellung von Phosphormetallen preßt man ein inniges Gemenge von trockenem Metalloxyd, amorphem Phosphor, Dextrin, Salmiak und Kolophonium in Blockform. Die Reaktion zwischen Metalloxyd und Phosphor tritt schon in der Kälte ein. Die Stücke sind, trotzdem sie auf kaltem Wege entstanden sind, wie Phosphorkupfer und andere Schmelzlegierungen verwendbar. **(D. R. P. 19 450.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Phosphormetallen hängt man eine Kohlen- und eine der Legierung entsprechende Metallelektrode oder zwei Metallelektroden in ein Bad das Phosphorsäure oder konzentrierte Lösungen saurer phosphorsaurer Salze enthält, wobei sich an der kleiner gehaltenen Kathode Phosphor bildet, der sich mit der sich erhitzenden Metallelektrode zu einer abschmelzenden Phosphorlegierung vereinigt. **(D. R. P. 99 128.)**

Zur Herstellung von Phosphormetallen elektrolysiert man phosphorsauren Kalk und eine Sauerstoffverbindung des mit dem Phosphor zu verbindenden Metalles, und zwar mit Elektroden aus Carborund, Calciumcarbid, Magneteisen oder Ferrosilicium, die schlechtleitend sind, wodurch die Spannung künstlich heraufgesetzt wird und die Masse in kurzer Zeit die Reaktionstemperatur erhält. Nunmehr beginnt sich das Metall auszuscheiden und umhüllt die Kathode, wodurch die Spannung durch Erhöhung der Stromstärke plötzlich ermäßigt wird, so daß eine günstige Stromausbeute erzielt wird. Man erhält, ohne daß sich der freiwerdende Phosphor verflüchtigen würde, sehr hochprozentige Metallphosphide. **(D. R. P. 105 834.)**

Zur Herstellung von Phosphor-Aluminiumbronze schmilzt man das Kupfer, setzt ihm wiederholt wenig Aluminium mit Palmöl als Flußmittel zu, bis 0,33—5% des Metalles eingetragen sind, rührt mit einem Fichtenstabe um und trägt nunmehr 0,05—1% Phosphor ein. **(D.R.P. 31918.)** Vgl. **A. P. 303 236.**

Die ersten Phosphorbronzen von **Parkes** enthielten 3—5% Phosphor. Legierungen für Druckwalzen oder Guß hatten die Zusammensetzung **(Polyt. Zentr.-Bl. 1849, 1369)**: 95 Tl. Kupfer, 3—5 Tl. Phosphor; 60 Tl. Kupfer, 40 Tl. Zink, 20 Tl. Nickel, 5 Tl. Phosphor; 60 Tl. Zinn, 20 Tl. Blei, 5 Tl. Kupfer, 5 Tl. Wismut, 5 Tl. Phosphor; 25 Tl. Blei, 5 Tl. Antimon, 2 Tl. Kupfer, 25 Tl. Zinn, 5 Tl. Phosphor; 50 Tl. Zinn, 45 Tl. Zink, 3 Tl. Phosphor, 2 Tl. Kupfer.

Phosphorbleibronze besteht nach **D. R. P. 14 422 aus 70—90% Kupfer, 13—4% Zinn, 1—0,5% Phosphor und 16—5,5% Blei. Vgl. D. R. P. 14 650.**

Einige Phosphorkupferlegierungen, enthaltend z. B. 72—83 Tl. Kupfer, 3—19 Tl. Zink, 6—11 Tl. Zinn und 1,5—3,5 Tl. 9proz. Phosphorkupfer, wurden früher mit Erfolg im Lokomotivbau verwendet. Diese Legierungen hatten ihre guten Eigenschaften jedoch nicht dem hohen Phosphorkupfergehalt, sondern dem großen Prozentsatz an Zink zu verdanken, das den Metallkompositionen die größere Zähigkeit verleiht. Nach Feststellungen aus dem Jahre 1879 ist ein Kupfer, das statt 12% Zinn dieselbe Menge Phosphorzinn enthält, um mehr als 25% zerreißfester als die gewöhnliche Bronzelegierung. Näheres findet sich in einer Arbeit von **Ruolz** und **de Fontenay** in **D. Ind.-Ztg. 1879, 13.**

Zur Herstellung von Phosphorbronzefedern legiert man 95 Tl. Kupfer, 4,5 Tl. Zinn und 0,5 Tl. 5proz. Phosphorzinn; für Phosphorbronzegüsse, deren an und für sich bedeutende Stärke durch erneutes Verschmelzen der gegossenen Blöcke erhöht werden kann: 90 Tl. Kupfer, 9 (8) Tl. Zinn und 1 (2) Tl. 5proz. Phosphorzinn. Phosphorbronzelagermetall wird am besten aus 80 Tl. Kupfer, 8 Tl. Zinn, 10 Tl. Blei und 2 Tl. 5proz. Phosphorzinn hergestellt. Für Walzzwecke darf Phosphorbronze nie mehr als 0,05% Phosphor enthalten, auch soll in Phosphorbronze niemals Zink vorhanden sein. **E. S. Sperry,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1002.**

Die zur Herstellung von Zahnrädern für Automobiltriebachsen bestimmte sog. englische Zahnradbronze enthält neben 89% Kupfer und 11% Zinn 0,30% Phosphor, der als 15proz. Phosphorkupfer zugesetzt wird und der Legierung die nötige Härte verleihen soll. Die nicht leichte Herstellung der Legierung vollzieht sich in der Weise, daß man das Kupfer unter Holzkohle schmilzt, dann das Phosphorkupfer und zuletzt das Zinn zugibt, so daß dieses keinen Sauerstoff mehr vorfindet und Zinnverluste und eine Abnahme der Härte vermieden werden. Immerhin oxydiert sich die Bronze sehr leicht, was man an den rötlich gefärbten Streifen der im Sandguß hergestellten Bruchstücke des Gusses sieht, doch bildet sie richtig hergestellt eine sehr zähe, feste und harte Legierung, die überall da verwendet wird, wo man eine zuverlässige Qualität verlangt. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 102, 274.)**

Zur Herstellung von Kupferamalgam verreibt man nach **Guertler, Handbuch der Metallographie, z. B. 1 Tl. Kupferpulver mit 2 Tl. Quecksilber. Diese Amalgame sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und hart, zerspringen aber unter dem Hammer. In der Wärme werden sie plastisch und lassen sich dann gut mit der Hand kneten. Es treten dabei Quecksilbertröpfchen aus der Masse hervor. Nach dem Erkalten ist die Legierung wieder hart, erreicht die ursprüngliche Härte aber erst nach Wochen und Monaten Die Amalgame mittlerer Zusammensetzung fangen bei 110° an zu schmelzen.**

Über die Darstellung des Kupferamalgams durch Verreiben von $4^1/_2$ Tl. Kupfervitriol, $3^1/_2$ Tl. Quecksilber, 1 Tl. Eisenpulver und 12 Tl. heißem Wasser in einem Porzellanmörser siehe **Pharm. Zentrh. 1863, Nr. 18.** Wenn die Flüssigkeit nach wenigen Minuten eine gelblich-grüne Färbung angenommen hat, wäscht man das gebildete Kupferamalgam vollständig mit Wasser aus. Auf dieselbe Weise lassen sich auch andere Amalgame herstellen, z. B. geben schwefelsaures Eisenoxydul, Zink und Quecksilber Eisenamalgam.

Kupfer-(legierungen) Oberflächenbehandlung.

237. Kupfer-(legierungs-)korrosion.

Über die Zerstörung der Metalle im Seewasser siehe **Diegel,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1903, 235.**

Die Anfressungen an Kondensatorrohren bespricht auch **O. Lasche** in **Z. f. Metallkunde 12, 161** u. **Chem. Ztg. 1920, 268.**

Die Korrosion von Messing, Münzmetall, Kupfer und Zinn und gewalzter, besonders gegossener Manganbronze mit einem Gehalt von 29,15% Eisen- und Aluminiumoxyd, 50% gebundener und 62% freier Schwefelsäure durch Minenwasser, ist ferner von **J. Jones** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 629** erörtert.

Über die Korrosion von Messing in verdünnten Elektrolyten siehe die Gesetzmäßigkeiten nach Untersuchungen von **J. H. Reedy** und **B. Feuer** in **Chem. Zentralbl. 1920, IV, 342.**

Besonders widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse ist eine Bronze, die 10—20% Kupfer enthält. Näheres über diese Legierungen und ihre Angreifbarkeit durch Meerwasser und Alkalien bringen **W. S. Rowland** und **A. P. Lincoln** in **Elektrochem. Metallurg. Ind. 1908, 240.**

Um kupferne Rohrleitungen gegen Einwirkung von Seewasser zu schützen bedeckt man sie in gleichen Abständen mit Eisendrahtnetz oder schraubenförmig gewundenem Eisendraht in elektrisch gut leitender Verbindung, so daß ein galvanisches Element entsteht, das Eisen sich löst und auf dem Kupfer eine seewasserbeständige Schutzschicht von oxydiertem Eisen zur Abscheidung gelangt. **(D. R. P. 157 585.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens vergrößert man den Querschnitt des schraubenförmig in das Kupferrohr eingelegten, die Korrosion des Kupfers als elektropositiveres Metall verhindernden Eisendrahtes derart, daß das durchströmende Wasser eine wirbelnde Bewegung annimmt. **(D. R. P. 171 007.)** Nach dem Zusatzpatent überträgt man das Verfahren auf Kupferlegierungen und bewirkt so den Schutz von Kondensatorrohren aus Bronze oder Messing, gegen den Angriff salzhaltigen Wassers durch Überziehen der Rohre mit einer Eisenoxydschicht. **(D. R. P. 167 605.)**

Messingröhren eignen sich keineswegs, wie man annehmen sollte, an Stelle der Eisenröhren zur Wasserleitung, da schon nach kurzer Zeit Entzinkung stattfindet und das Material der Ursprungszusammensetzung 58,4% Cu und 40,6% Zn dann nur noch 13,97%, in anderen Fällen sogar nur rund 5% Zn enthält. (**E. R. Story,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 429.**) Auch andere Messingsorten, wie das Muntzmetall, mit 60% Kupfer und 40% Zink werden im Seewasser, besonders in Berührung mit elektronegativen Metallen oder mit von der Korrosion herrührendem basischem Zinkchlorid, direkt ausgelaugt, so daß das Zink allmählich verschwindet und ein bröckliges Kupferskelett zurückbleibt.

Über den Schutz von Messingröhren, die im Seewasser schwer gefährdet sind, durch Kombination mit Eisenstangen, siehe die Untersuchungen von **Finkener** über die in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 191** berichtet ist.

Über die Beschleunigung der Korrosion von Messing in Kochsalzlösungen durch den elektrischen Strom, also ähnlich wie unter dem Einfluß von Süß- und Salzwasser, durch Eisen, und ihre Hemmung durch Zinn oder mindestens 2% Blei, siehe **C. H. Desch,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 13.**

Um Kupfer und Kupferlegierungen gegen die zerstörende Einwirkung des Seewassers zu schützen preßt man feine Eisen- oder Stahlspäne in die zu schützende Fläche ein und erhält so eine große Oberfläche, die im Seewasser eine starke Oxydschicht bildet, die doch nicht so stark wird, um Rohrquerschnitte zu verengen. **(D. R. P. 290 647.)** Vgl. die ähnliche Art des Eisenschutzes in Form von Eisenspiralen nach **Z. Ver. d. Ing. 1905, 735.**

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Neusilber gegen Korrosion taucht man die möglichst sorgfältig gereinigte Platte in eine aus gleichen Teilen Wasser und Salpetersäure bestehende Lösung, nimmt das Metall sofort heraus und trocknet es. Durch die Behandlung werden Zink und Kupfer oberflächlich gelöst und das unangegriffene Nickel bleibt zurück. Die so erhaltene matte tote Oberfläche darf nun, um die Passivität des Nickels nicht zu stören, nicht poliert werden. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 147.**)

Zur Vermeidung der selektiven Korrosion an Kupfer- oder Kupferlegierungsbauteilen, die mit elektrisch leitendem Wasser in Berührung kommen, bildet man in dem Wasser mit einer geeigneten Metallanode ein leichtlösliches, hydrolytisch spaltbares, sauer reagierendes Salz und leitet die im porös abgetrennten Kathodenraum mit eigener Wasserzirkulation gebildeten Kathodenprodukte ab. **(D. R. P. 332 051.)**

Zum Schutze von Kupferkesseln, die zum Eindampfen von Natron- oder Kalilauge dienen, setzt man den Laugen Eisen oder solche Metalle zu, die aus Kupferlösungen, Kupfermetall auszufällen vermögen. **(D. R. P. 36 482.)**

Zur Konservierung kupferner Gefäße, die zum Eindampfen von Alkalilaugen dienen, soll man diesen metallisches Eisen oder Eisenoxydul zuführen. **(D. R. P. 39 705.)**

Zur Verhütung der Kupferkesselkorrosion durch die Ätzlauge mittels Eisenoxyduls muß natürlich die Luft möglichst abgeschlossen werden, da sich sonst Oxyd bildet. Es wurde übrigens festgestellt, daß auch alle anderen Metalle bzw. ihre Oxydule, die das Kupfer aus seinen Lösungen auszuscheiden vermögen (Magnesium, Aluminium, Mangan, Zink, Mangan- und Zinnoxydul, auch Natriumsulfit), für vorliegenden Zweck verwendbar sind. **(D. R. P. 40 692.)**

Zur Herstellung von Laugenkesseln verwendet man eine Bronzelegierung aus Kupfer, Zink, wenig Eisen und 0,5—2,5% Blei. Auch nach 80—100stündigem Kochen mit starker Lauge zeigen diese Kessel kaum eine Gewichtsabnahme und die Lauge selbst färbt sich erst über 250° Kochtemperatur in geringem Maße. **(D. R. P. Anm. A. 22 576. Kl. 40 b.)**

Zur Schonung von Laugenkesseln, die aus Nickelstahl oder ähnlich hochwertigem Material bereitet sind, läßt man die Lauge zunächst mit leicht ersetzbaren Teilen aus Schmiede-

eisen in Berührung kommen, wobei die das Eisen angreifenden Laugenbestandteile mit ihm Verbindungen eingehen und der Nickelstahlbehälter in der Folge unangegriffen bleibt. **(D. R. P. 261 103.)**

Um in kupfernen Gefäßen mit empfindlichen Farben färben und z. B. mit Fluorchrom beizen zu können, bringt man in den Gefäßen Streifen von Zink oder auch Blei, Zinn, Nickel, Aluminium, Magnesium oder Eisen an. **(D. R. P. 74 824.)**

Oder man setzt den Farbbädern, um mit Chromfluoriden in Kupfergefäßen ausfärben zu können, geringe Mengen Chromsäure, deren Salze oder Wasserstoffsuperoxyd zu und vermeidet so die den Farbton ungünstig beeinflussende Ablagerung von Chromoxydhydrat auf der Gewebefaser. Ferner kann man auch durch Einführung eines elektropositiveren Metalles als das Kupfer es ist, z. B. Blei, Zinn, Zink, Eisen, Aluminium oder Magnesium, die Lösung des Kupfers verhindern. **(D. R. P. 70 278 und 70 282.)**

238. Kontakt- und Schmelzflußmetallisierung.

Eine genaue Beschreibung des Verzinnens, Verkupferns und Versilberns von Kupfer, Messing und Neusilber durch Ansieden findet sich im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1873, 91.** Vgl. **D. illustr. Gewerbe-Ztg. 1874, Nr. 7.**

Zum Weißsieden (Verzinnen) von Messinggegenständen taucht man die Ware nach **R. Kayser** in eine siedende Lösung von 10 g Weinstein in 1 l destilliertem Wasser, der man 10 g fein granuliertes Zinn beifügt. Der Gegenstand wird in der Flüssigkeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers häufig bewegt, bis er den gewünschten Grad der Verzinnung zeigt. **(D. Ind.-Ztg. 1875, 218 u. 852.)**

Zum Weißsieden von Messing werden die fettfreien Gegenstände nach **Techn. Rundsch. 1912, 623** entweder in einem Zinnsude, der in 300 Tl. Wasser 16 Tl. Ammoniakalaun und 1 Tl. Zinnsalz enthält, oder in einem Silbersude, der aus 10 g Silbernitrat, 35 g reinem Cyankalium und 1 l Wasser bereitet wird, behandelt. Letzteres Bad kann wegen seiner Giftigkeit auch durch ein Bad ersetzt werden, das im Liter Wasser 20 g eines breiigen Gemenges von je 125 g Kochsalz und Weinsteinpulver und 2 g frisch gefälltes Chlorsilber enthält.

Oder man bringt in das zum Weißsieden bestimmte Gefäß eine dünne Zinnplatte in Form eines durchlöcherten Trichters, darauf die weiß zu siedenden Gegenstände, und übergießt mit einer kochenden Lösung von 1 Tl. Zinnsalz und 2 Tl. Ätzkali in 30 Tl. Wasser. Bei dem nun folgenden Erhitzen wird durch Umrühren mit einer Zinnstange der Vorgang sehr beschleunigt, so daß die Gegenstände schon nach wenigen Minuten silberglänzend aus der Flüssigkeit genommen werden können. **(Dingl. Journ. 190, 494.)**

Ein schnellarbeitendes Verzinnungsbad zum Weißsieden von Messing und Kupfer enthält in 3,187 l Wasser 340 g Ätzkali und 113 g Zinnchlorid. Die eingetauchten Gegenstände aus Messing sind in dem 65—93° warmen Bade schon in 5—10 Minuten (Kupfer in etwas längerer Zeit) genügend verzinnt. **(Brass World 1906, 45.)**

Statt wie bisher zum rückseitigen Verzinnen von Galvanos Lötzinn zu verwenden, arbeitet man zur Zinnersparnis nach dem Ansiedeverfahren. **(D. R. P. 313 096.)**

Zum Verzinnen von Kupfer- und Messinggegenständen versieht man sie nach **D. R. P. 133 911** zunächst mit einem harten Zinnüberzug durch Beizen, Verzinnen und schwaches Ausglühen und trägt nun auf diese, durch das Glühen hart gewordene, noch einmal zu beizende Zinnschicht das Glanzzinn in der üblichen Weise auf.

Das Verfahren der Innenverzinnung von Messingarmaturen, Hähnen usw. nach Schutz der Außenfläche mit einem Brei von Schlemmkreide und 5—7proz. Natronwasserglaslösung ist in **Techn. Rundsch. 1912, 238,** beschrieben. Vgl. auch die Methoden der Eisenverzinnung in **[138]**.

Um Messingguß zu verzinnen wird nach **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 148** der Gegenstand zunächst mit Flußsäure behandelt und dann zur Entfernung der Oxydschicht in eine Lösung getaucht, die 500 ccm konz. Schwefelsäure, 500 ccm Königswasser und 3,5 g Kochsalz enthält. Man wäscht, trocknet, taucht in eine Lösung von Chlorzink und überzieht hierauf mit geschmolzenem Zinn. Das Eintauchen in Zinn muß öfter wiederholt werden, wobei eine Schicht von Paraffin als Deckmittel benützt wird. (Vergleiche **D. R. P. 219 783.**)

Ein einfaches Verfahren zum Verzinken von Kupferblechen gibt **R. Böttger** in **Dingl. Journ. 196, 467** an. Man bringt fein granuliertes Zink oder Zinkstaub in eine Porzellanschale, übergießt mit einer gesättigten Salmiaklösung und taucht die mit verdünnter Salzsäure gebeizten Gegenstände in diese kochende Lösung; innerhalb weniger Minuten überziehen sich die Bleche mit einer äußerst widerstandsfähigen, kaum entfernbaren Zinkschicht.

Um Messing und Kupfer mit einer spiegelglänzenden Zinkschicht zu bekleiden, taucht man die Gegenstände nach **R. Böttger, Chem. Zentr.-Bl. 1875, 345,** in eine siedende Lösung von Zinkstaub in konzentrierten wässerigen Ätzkalilösungen. **Böttger** beobachtete, daß ein derart verzinkter Kupfergegenstand sich durch Erhitzen in einem auf 120—140° geheizten Ölbade mit einer Tombakschicht überzieht, da sich Zink und Kupfer bei dieser Temperatur legieren.

Um Kupfer und Messing zu verbleien, taucht man die gereinigten Gegenstände nach **Dingl. Journ. 163, 313** in eine heiße Lösung von Bleioxyd in alkalischer Lauge und berührt das Blech

mit einem Stück Zinn. Die Bleischicht schlägt sich sofort nieder, während Zinn als zinnsaures Alkali in Lösung geht.

Über die Bildung eines Wismutüberzuges auf Messing durch Eintauchen der Gegenstände in ein kochendes Gemenge von metallischem Wismut, salpetersaurem Wismutoxyd, Weinstein und Wasser siehe **C. Puscher, Dingl. Journ. 195, 375.**

Zum Überziehen von Kupfer oder verkupfertem Eisen mit Antimon legt man die Stücke 30—45 Minuten (nicht länger) in eine alkoholische, sehr schwach salzsaure Antimontrichloridlösung ein. Ein derart mit Antimon nicht zu dick überzogener Kupferdraht hält starkes Biegen aus, ohne daß die Antimonschicht abspringt. **(Dingl. Journ. 176, 78.)**

Nach **C. Puscher, Dingl. Journ. 195, 375** überzieht man Messinggegenstände in einer Lösung von Weinstein, Salzsäure, metallischem Zinn und Antimon durch etwa $^1/_2$stündiges Kochen mit einem dauerhaften Überzug einer britanniametallähnlichen Legierung, der härter ist als ein Zinnüberzug und wegen des Gehaltes an Antimon auch billiger ist als dieser.

Zum Überziehen von Kupferblechen mit Aluminiumbronze schlägt man Aluminium auf Kupferblech nieder, formt die Bleche gegebenenfalls und glüht sie sodann, so daß an der Oberfläche des Grundmetalles eine mehr oder minder aluminiumreiche und dementsprechend verschieden harte und verschieden gefärbte Kupferaluminiumlegierung entsteht. **(D. R. P. 149 720.)**

Eine dauerhafte Verkupferung von Messing erzielt man nach **C. Puscher, Dingl. Journ. 200, 47** durch Einhängen der Messinggegenstände in eine heiße Auflösung von 10 Tl. Kupfervitriol und 5 Tl. Salmiak in der nötigen Wassermenge. Nach einer Minute nimmt man die Gegenstände heraus und erhitzt sie in feuchtem Zustande über einem Kohlenfeuer, bis die Ammoniakentwicklung aufhört und die ursprünglich graue Farbe des Überzuges in eine kupferrote übergegangen ist. Eine Wiederholung des Verfahrens ist nicht nötig, da der gewaschene, sehr festhaftende und polierfähige Überzug stark genug ist.

Zum Versilbern von Messinggegenständen reibt man sie mit einem trockenen Gemisch aus Chlorsilber, Cremor tartari und Kochsalz ein, worauf lackiert wird. Zur Silberplattierung von Kupferfolien bestreicht man die rein geschabten und gerauhten Kupferplatten nach **Techn. Rundsch. 1910, 787,** um das spätere Haften der Silberplatte zu erleichtern mit einer Silbernitratlösung, legt sodann das etwas größere ebenfalls blanke und gerauhte Feinsilberblech auf, klopft die überragenden Enden um den Rand der Kupferplatte, bindet die Platten mit einem Messingdraht zusammen, stellt sie einige Zeit in eine wässerige Boraxlösung und erhitzt das Ganze nunmehr auf starke Rotglut. Während des Glühens werden die Platten anhaltend gehämmert, um eine innige Verbindung zu erzielen, worauf man schließlich nach evtl. Wiederholung des Glühens und nach Feststellung, daß keine hohlen Stellen mehr vorhanden seien, das glühende Plattenpaar walzt.

Nach dem Verfahren von **Mongot, Dingl. Journ. 134, 132** taucht man Gegenstände aus Messing um sie matt zu vergolden in eine Beize von 5 Tl. Salpetersäure, 5 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Salzsäure und bringt sie sodann in ein längere Zeit gekochtes Bad, das 10 g Gold, 1 kg gelbes Blutlaugensalz und 1 kg pyrophosphorsaures Natron enthält. Nach 2 Minuten nimmt man den Gegenstand heraus und taucht ihn wiederholt in ein heißes Bad, das pro Liter Wasser 2 g Gold und 20 g Cyankalium enthält.

Das Verfahren der Grénage, das ist die Glanzvergoldung körnig gerauhter Uhrbestandteile, gestaltet sich wie folgt: Die Messingteile werden zuerst flachgeschliffen, mit der Kratzbürste gekratzt, schwach vergoldet und hierauf durch Bürsten mit einem Brei aus 1 Tl. Silberpulver, 6 Tl. Kochsalz und 3 Tl. Weinstein gekörnt. Je länger man bürstet, desto gröber wird das Korn, eine Minute ist ausreichend; man kratzt dann wieder, um eine glänzende Oberfläche zu erzielen und vergoldet schließlich galvanisch. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1865/66, S. 86.)**

Um Kupfer und Messing auf nassem Wege mit einem festhaftenden Platinüberzuge zu versehen, schlug **Wild in Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1384** vor, die Gegenstände in eine kochende Lösung von 1 Tl. Platinsalmiak und 8 Tl. Salmiak in 32—40 Tl. Wasser einzulegen und sie nach der rasch erfolgten Platinierung mit Kreide zu putzen.

Zur Herstellung eines Verstählungsbades für Kupferplatten kocht man nach **D. R. P. 137 325** in einem 50 l fassenden, mit Wasser halb gefüllten Behälter aus Gußeisen 1 kg Bromkali, 5 kg Salmiak, 5 kg Eisenfeilspäne etwa 4 Stunden, dann läßt man erkalten und füllt mit kaltem Wasser auf. Zum Gebrauch wird das unbegrenzt haltbare Bad zur Klärung mit geringen Mengen von Bromkali und Salmiak erhitzt.

Über Kobaltniederschläge auf Metallen, besonders als Ersatz für das Verstählen von Kupferplatten siehe **Gaiffe, D. Ind.-Ztg. 1879, 294.** Als Bad wird empfohlen eine neutrale Lösung von Kobaltammoniaksulfat zu verwenden. Nach **Polyt. Notizbl. 1875** verwendet man den Angaben **Böttgers** zufolge eine konzentrierte Kobaltammoniumchlorürlösung.

239. Galvanische Metallisierung.

Die Verstählung der Kupferplatten auf elektrolytischem Wege (Eisenanode) wurde erstmalig in **London. Journ. 1858, 351** beschrieben. Genaue Angaben über die Ausführung in **Dingl. Journ. 152, 359.**

Die Herstellung galvanoplastischer Eisenniederschläge und besonders die Verstählung gestochener Kupferplatten nach dem Verfahren von **E. Klein** ist von **Jacobi** in **Dingl. Journ. 189, 480** beschrieben.

Im **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1859, 705** berichtet **H. Meidinger** über das von **Jacquin** aufgefundene, von **Böttger** verbesserte Verfahren der Verstählung von Kupferplatten auf galvanischem Wege. Man bedient sich nach **R. Böttger, Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1367** zu diesem Zweck einer Lösung von 10 g Ferrocyankalium, 20 g weinsaurem Kali-Natron und 3 g schwefelsaurem Eisenoxyd in 250 ccm Wasser und versetzt zur Auflösung des gebildeten Berlinerblaus so lange mit Ätznatronlösung, bis eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit resultiert, die direkt zum Verstählen verwendet wird.

Oder man löst nach **R. Böttger, Jahr.-Ber. d. Frankf. physik. Ver. 1876/77, 18** 100 Tl. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak, gemischt mit 50 Tl. Salmiak in 500 Tl. destilliertem Wasser, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu und elektrolysiert mit einer blanken Eisenplatte als Anode mittels zweier oder dreier Bunsenelemente.

Nach **Metallarbeiter 1917, Nr. 23/24,** arbeitet man bei der elektrolytischen Verstählung mit Eisenbädern von etwa 0,2 Amp. Stromdichte pro Quadratdezimeter, einer Spannung von 1 Volt und einem Abstand der Ware von 10 cm von der Anode. Während der Abscheidung des Eisens werden die Bäder zweckmäßig bewegt, doch ist es nötig, tiefe Wannen zu verwenden, und wegen des entstehenden Schlammes die Bäder häufig zu filtrieren. Sie sollen völlig neutral oder höchstens schwach sauer reagieren, und es empfiehlt sich daher, wenn man im schwefelsauren Bade arbeitet, Beutel mit kohlensaurer Magnesia einzuhängen. Gegenüber der Vernicklung hat die Verstählung den Vorteil, daß man die Schicht nach der Abnutzung mittels Säuren leicht entfernen kann.

Ein geeigneter Elektrolyt zur Verzinnung von Kupfer, Messing oder Bronze setzt sich nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 408** zusammen aus 6 g Zinnchlorid, 6 g Ätzkali, 32 g Cyankalium und 1 l Wasser. Die Lösung wird kalt oder warm verwendet. Man elektrolysiert mit Zinnanoden bei einer Spannung von $2^1/_2$—3 Volt. Zweckmäßig wird der zu behandelnde, mit Oxalsäure bzw. Schwefelsäure dekapierte Gegenstand aus Kupfer, Messing oder Bronze, bzw. aus Eisen oder Stahl in den mit Hilfe eines Schlangenrohres auf 50—60° erwärmten Elektrolyten eingehängt. Gegenstände aus Zink oder Blei müssen, wenn sie oxydiert sind, scharf abgebürstet werden. (**Chem.-Ztg. Rep. 1909, 552.**)

Zur Bereitung eines Zinnelektrolyten zur Verzinnung der Innenseite von Messingpatronen eignet sich nach **Proctor** eine Lösung von 45 g Natriumcyanid, 60 g Zinnchlorid, 75 g Ätznatron und 4 g Bleicarbonat in 4,5 l Wasser. Man arbeitet bei 50° und 2—3 Volt Spannung mit einer Stromstärke von 5—8 Amp./qdm. (**Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 60.**)

Zur Vernicklung von Messing werden in einem Ref. in **Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 15** folgende Bäder empfohlen: 240 g Nickeldoppelsalz, 60 g Einfachnickelsalz und 120 g Magnesiumsulfat gelöst in 4,5 l Wasser für 6 Volt Spannung und 30 Minuten und mehr währenden Prozeß. Für ruhende Bäder: 180 g Nickeldoppelsalz, 30 g Einfachnickelsalz und 60 g Magnesiumsulfat in derselben Wassermenge bei 3 Volt Spannung.

In **Cosmos 13, 371** wird mitgeteilt, daß **Gore** Kupferblech mit metallischem Aluminium und Silicum galvanisch überzogen habe, und zwar auf nachstehend angedeutete Weise: Eine konzentrierte Aluminiumchloridlösung wird in ein Gefäß gegossen, in dieses wird ein poröser Tonzylinder gestellt, der verdünnte Schwefelsäure enthält. In die Säure wird ein amalgamierter Zinkzylinder eingeführt und mit ihm mittels eines Kupferdrahtes ein Kupferblech verbunden, das in die Aluminiumchloridlösung eintaucht. Das Kupferblech überzieht sich mit einer bleiähnlichen metallischen Schicht, die poliert, stark glänzend wird und reines Aluminium ist. Silicium wird auf eine ähnliche Weise aus einer Lösung von Kaliwasserglas im metallischen Zustande auf Kupfer silberglänzend niedergeschlagen.

Nach **Techn. Rundsch. 1910, 625** werden die aus Kupfer, Zink und Nickel bestehenden Alfenidewaren, die 5, 10 und 15% Nickel enthalten, ebenso wie die Waren aus Britanniametall vor dem Versilbern erst verkupfert, doch muß die Verkupferung in alkalischem Bade vorgenommen werden, da saure Bäder die Legierung angreifen, wodurch das Kupfer pulverig zur Abscheidung gelangt und nicht haftet. Ferner werden diese Waren nach der Verkupferung und vor dem Versilbern in gut entfettetem Zustande in einer Lösung von 5 g salpetersaurem Quecksilberoxydul in 1 l Wasser verquickt, worauf man sie, wenn sie gleichmäßig weiß geworden sind, mit Wasser abspült, 10 Minuten bis zur Herstellung eines mattweißen Überzuges im Silberbade beläßt und dieses Verfahren wiederholt, bis die erforderliche Stärke des Silberniederschlages erreicht ist.

Die Adhäsion der silbernen Niederschläge auf galvanisch versilberten Neusilberlegierungen hängt unter sonst gleichen Bedingungen ausschließlich von der Zusammensetzung der Neusilberlegierungen ab. (**A. Mc. William** und **W. R. Barclay**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1651.**)

Zur Versilberung von Kupfer empfiehlt **A. Gresil, Mon. Scient. 18, 675** ein Bad, das im Liter Wasser 20 g Silbercyanid und 30 g Cyankalium enthält. Siehe auch die Beschreibung der Versilberung von Messingknöpfen mit glatter Oberfläche auf galvanischem Wege in **Techn. Rundsch. 1909, 369** u. **683.**

Zum Vergolden versilberter Kupferdrähte läßt man sie nach **Techn. Rundsch. 1906, 362,** in gut gereinigtem Zustande durch den Elektrolyten laufen, der sich in einer gußeisernen

emaillierten Wanne befindet, wobei man den Draht mit dem negativen Pol verbindet, während der positive Pol aus 2 an den beiden Längsseiten der Wanne angeordneten Goldplatten besteht. Dann wird der Draht in heißem Wasser gespült, durch Aufspulen auf einem heißen Rohr getrocknet und ev. poliert. Als Goldbad kann man z. B. eine Lösung verwenden, die man erhält, wenn man 1 g Feingold mit Königswasser zur Trockne dampft, das erhaltene Goldchlorid in $^1/_2$ l Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und den ausgewaschenen gelbbraunen Niederschlag von Knallgold in 1 l Wasser löst, das 5 g 98 proz. Cyankalium enthält. Die bei 25° zu verwendende Lösung wird bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt, worauf man mit einer Spannung von 1 bis $1^1/_2$ Volt je nach der gewünschten Färbung elektrolysiert. Ein großer Cyankaliumüberschuß ist zu vermeiden, da sonst ein unschöner blasser Goldton resultiert.

Zur Herstellung einer goldgelben Plattierung auf Messing bringt man den Gegenstand nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 252** in ein 49° warmes galvanisches Bad, das 4 g Gold als Goldchlorid, 225 g Natriumphosphat, 35 g Natriumbisulfit und 3,5 g Cyankalium in 3800 ccm Wasser enthält.

Die Technik der sog. Bronces incrustés d. i. das Verfahren der Verzierung massiver Kupfer- oder Bronzegegenstände mit Silber und Gold nach **Christofle** ist im Auszug in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1874, 159,** beschrieben. Der betreffende Gegenstand wird mit einer bleiweißhaltigen Wasserfarbe in den gewünschten Mustern bemalt, worauf man die freien Stellen mit einem dicken Firnis überzieht. Man ätzt sodann mit verdünnter Salpetersäure, die zuerst die Farbe und dann auch das Metall bis zu einer gewissen Tiefe wegätzt, spült ab, und bringt sofort in ein galvanisches Silber- oder Goldbad, in dem die Vertiefungen mit dem betreffenden Metall ausgefüllt werden, dann entfernt man die Firnisschicht und poliert Grundmetall und Einlage, die sich nun in gleicher Höhe befinden, um schließlich die Oberfläche des Grundkörpers zu färben oder zu bronzieren, wobei die eingelagerten Edelmetalle nicht verändert werden.

Über Platinierung von Kupfer- oder Messinggegenständen auf elektrolytischem Wege mit einem oxalsauren Platinoxydul-Kali-Elektrolyten siehe **Dingl. Journ. 136, 464.**

240. Messing gelb, blank, matt, körnig brennen. Beizwässer aufarbeiten.

Über Metall-, speziell auch Messingbeizen siehe die Mitteilung aus der Physik. techn. Reichsanst. von **E. Mylius** und **F. von Liechtenstein, Ref. in Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1909, 298 u. 306.**

Genaue Angaben über das Gelbbrennen des Messings finden sich in einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1858, 76.** Die Arbeit enthält Hinweise zur praktischen Ausführung des Verfahrens, ferner Angaben über die Vorbereitung der Ware durch Glühen und das Beizen mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure (seltener mit Weinstein), die Wirkungsweise des zugesetzten Kienrußes und die Nachbehandlung der gelb gebrannten Ware zur Erzielung matten Glanzes. Vgl. **O. Haug, Dingl. Journ. 166, 226.**

Die organischen Zusätze zu den Brennen wie z. B. Kienruß, Sägemehl usw. haben den Zweck, die Salpetersäure teilweise zu zersetzen und wirksame salpetrige Säure zu bilden, die den ersten Angriff auf die zu brennenden Messing- oder Bronzegegenstände ausübt. Besonders bei neu angesetzten Brennen scheint dieser Zusatz von Wichtigkeit zu sein, während ältere Bäder ihn entbehren können. Daraus dürften sich die widersprechenden Urteile über den Wert dieser Zusätze erklären. Näheres über ihre Natur (früher wurde fast ausschließlich Schnupftabak zugesetzt) und die Verwendung der Brennbäder veröffentlichte **Heeren in Dingl. Journ. 125, 75; vgl. Hiller, Polyt. Notizbl. 1867, 238.**

Zur Verhütung der Fleckenbildung beim Gelbbrennen des Messings taucht man die Gegenstände nach dem Abtrocknen in geschmolzenes Zinkchlorid, erhitzt und spült mit Wasser ab. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 698.)**

Nach einer Beobachtung von **Arnold** verringert sich die Festigkeit des Messings beim Gelbbrennen um 75%.

Eine Einrichtung zum Gelbbrennen von Messing mittels Königswassers, wobei die giftigen Dämpfe durch Wasserabschluß verhindert werden in den Arbeitsraum zu treten, ist in **D. R. P. 246 095** beschrieben.

Um dem Messing nach seiner Verarbeitung eine glänzende goldgelbe Oberfläche zu erteilen, entfernt man nach **H. Schwarz, Dingl. Journ. 218, 214** von den ausgeglühten Waren zuerst den Glühspan durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure, beizt dann mit kalter oder heißer stark verdünnter Salpetersäure matt und brennt schließlich das mattgebrannte Stück in starker Salpetersäure blank.

Nach **Techn. Rundsch. 1910, 98** erhält man vorzügliche Resultate bei Verwendung einer Brenne, die aus 2 Vol.-Tl. konz. Salpetersäure, $^1/_2$ Vol.-Tl. Wasser und $^1/_2$ Vol.-Tl. 66gräd. Schwefelsäure besteht. Beim Eintauchen der gelb zu brennenden Messingteile in diese Flüssigkeit tritt lebhafte Gasentwicklung ein, man nimmt die Gegenstände sofort heraus und spült sie in einem dicht daneben stehenden mit Wasser gefüllten Gefäß gut ab. Sie erscheinen dann goldgelb und glänzend, während bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure die Metallflächen häufig ein lehmiges Aussehen zeigen. Vgl. die ausführlichen Angaben im Original: **Dingl. Journ. 181, 155.**

Eine Blankbeize für Messing, in die man den Gegenstand eintaucht, dann auswäscht und in Sägespänen trocknet, besteht aus 100 Tl. Salpetersäure, 50 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Kochsalz. **(Zentralbl. f. Hütten- u. Walzw. 23, 607.)**

Bei Anwendung des technischen, 5—30% Schwefelsäure enthaltenden Bisulfates an Stelle der verdünnten Schwefelsäure soll man, um einen möglichst heißen Beizvorgang zu erzielen, mit dem glühenden Messing in die Bisulfatlösung eingehen, der man, wenn die Kalkulation es gestattet, vorteilhaft noch Ferrisalze, Bichromate oder Persulfate zusetzt. Günstig wirkt ferner ständige Bewegung des Gutes oder der Beizflüssigkeit. Es ist schließlich notwendig die Ware nach beendigtem Prozeß sorgfältigst zu spülen, um das in den Fugen der Stücke sitzende Sulfat völlig zu entfernen. Auch wird empfohlen der Beizflüssigkeit ein Ammonsalz zuzusetzen. **(H. W. Brownsdon,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 314.)**

Zum Beizen der früher in Rumänien gangbaren Bronzemünzplättchen (95 Kupfer, 4 Zinn, 1 Zink) verwendete man Schwefelsäure, die jedoch einen rötlichen kupferähnlichen Ton hervorbrachte. Nach **J. E. Barth, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1882, 335** werden diese Platten zweckmäßiger in Holzkohlenpulver eingebettet und in einer Muffel 2—3 Stunden auf Rotglut erhitzt, worauf man die Plättchen, die nunmehr eine mit dunklen Flecken durchsetzte goldähnliche Oberfläche zeigen, 15 Minuten mit einer Lösung von 50 g Weinsäure in 14 l Wasser behandelt. Die Lösung, die für 20 kg der Münzen ausreicht, kann noch zweimal gebraucht werden, muß jedoch stets noch einen Zusatz von 20—30 g Weinsäure erhalten. Das vollkommen fleckenfreie rote, goldähnlich gefärbte Material wird dann in einer Trommel mit Sägespänen getrocknet.

Um Gegenständen aus Messing eine körnige Oberfläche zu verleihen, so daß die folgende Vergoldung oder Versilberung ebenfalls körnig erscheint, beizt man die Gegenstände nach **G. Stölzel, Dingl. Journ. 188, 411,** zunächst 12 Stunden in einem Gemisch von je 1 Tl. konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure in 8 Tl. Wasser, spült ab und unterwirft den Gegenstand der Gelbbrenne, d. h. man taucht ihn zuerst in Salpetersäure, die schon einmal in Verwendung stand und dann schnell hintereinander in gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure und in ein Gemisch von 2 Tl. der letzteren und $1\,^1/_2$ Tl. konzentrierter Schwefelsäure, dem man etwas Kochsalz beigibt. Das so gekörnte Metall wird gewaschen und ehe man es mit Sägespänen trocknet, zweckmäßig zur völligen Neutralisation der Säure in Sodalösung getaucht. Eine andere zu diesem Zweck besonders gut verwendbare Beize erhält man aus dem Gemisch einer gesättigten wässerigen Kaliumbichromatlösung mit der doppelten Menge gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure, in das man den Gegenstand zwei Stunden einlegt. Die gleichzeitige Anwendung des galvanischen Stromes mit Benützung einer Messingplatte als Kathode beschleunigt das Verfahren.

Nach **A. O. Mathey, D. Ind.-Ztg. 1869, 136** gibt diese Methode jedoch nicht gleichmäßige und gute Resultate, sondern man soll nach den eigenen Versuchen des Verfassers zur Herstellung einer körnigen Oberfläche auf Messing eine Beize verwenden, die aus einer gesättigten Lösung von Zinksalzen in einer Mineralsäure besteht. Die Gegenstände erscheinen dann trübe und wie mit gelbem Ocker überzogen, so daß man sie nochmals in einem Bade, das 2 Tl. Schwefelsäure, 1 Tl. Salpetersäure und etwas Kochsalz enthält, blank beizen muß, ehe man sie trocknet und mit einem durchsichtigen glanzlosen Goldfirnis (aus Safran in Weingeist und Lavendelöl) überzieht. Glatte Oberflächen lassen sich übrigens auch mit Silberpulver, Kochsalz und Weinstein grainieren, während modellierte Körper, in deren Vertiefungen man die Grainage nicht gut einstreichen kann, auf die oben angegebene Weise gerauht werden müssen. Die gekörnten Gegenstände werden nachträglich in einem Kupfersulfatbad verkupfert und ev., wie es bei Herstellung der prächtigen matten Pariser Pendulen geschieht, stellenweise vergoldet.

Eine Mattbrenne wird nach **Metalltechn. 1913, 121,** hergestellt aus dem Gemenge einer gesättigten Lösung von Zinkabfall in 1 l Salpetersäure mit einer Lösung von 1 l Salzsäure, 1 l Schwefelsäure und 330 g gepulvertem Salmiak. Man taucht die an einem Messingdraht befestigten Gegenstände mehrere Male in die Brenne und arbeitet auf wie gewöhnlich. Zum Gebrauch setzt man noch weitere 3 Tl. Salpetersäure zu und taucht die Gegenstände einige Sekunden in die siedende Flüssigkeit. Man kann jedoch gute Resultate mit dieser oder einer anderen kalt anzuwendenden Mattbeize z. B. aus gleichen Teilen 60 gräd. Schwefelsäure und 36 grädiger Salpetersäure mit Zusatz von etwas Kochsalz nur erzielen, wenn die zu behandelnden Messingteile vorher sorgfältig entfettet wurden und wenn nach der Ausführung des Verfahrens durch gründliches Waschen für Entfernung sämtlicher Säurereste gesorgt wird.

Ein in seiner Wirkung durch Zinkzusatz regulierbares Mattbrennbad besteht aus der siedenden Lösung von 1 Tl. Zink in 3 Tl. Salpetersäure von 36° Bé, 8 Tl. Salpetersäure und 8 Tl. Schwefelsäure. **(Polyt. Notizbl. 1867, Nr. 18.)**

Eine ähnliche Mattierung wie mit dem Sandstrahlgebläse erhält man nach **Techn. Rundsch. 1910, 84** durch Behandlung der in 2 Tl. Salpeter- und 1 Tl. Schwefelsäure vorgebeizten Gegenstände mit einer Lösung von 2 g Zinksulfat und 0,5 g Kochsalz in 100 g konzentrierter Salpetersäure und 50 g konzentrierter Salzsäure. Die matte Fläche zeigt dann eine dunkle Farbe und ein krystallinisches Aussehen.

Sehr dünne Messingartikel werden nach **Techn. Rundsch. 1913, 238** matt gebeizt, wenn man sie in vollkommen fettfreiem Zustande in einer kalten Lösung von 3—5 Tl. schwefelsaurem Zinkoxyd und 1 Tl. Kochsalz in 100 Tl. Schwefelsäure und 200 Tl. 36 gräd. Salpetersäure behandelt und nachträglich mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali und 1—2 kg Schwefel- oder Salzsäure in 10 l Wasser mattiert. Schließlich zieht man die Ware, da sie noch ziemlich unansehnlich ist, durch eine Glanzbrenne, spült mit Wasser und trocknet mit Sägespänen.

Näheres über das Blankbeizen und Mattbrennen von Messing sowie über das Verzinnen der so vorbereiteten Messingwaren findet sich in Buchners „Metallfärbung", 4. Aufl., S. 71 bzw. 111.

Zur Aufarbeitung der Messinggelbbrennbeizen versetzt man sie mit metallischem Zink (Zinkstaub oder Granalien), filtriert vom ausgefällten Kupfer und dampft die Lauge zur Krystallisation des Zinkvitriols ein. Die beim Gelbbrennen übrigbleibende Flüssigkeit wird durch Einlegen von eisernen Nägeln, Blechschnitzeln usw. zersetzt, das gefällte, gut ausgewaschene Kupfer getrocknet und als regulinisches Metall verwertet. Die vom Kupfer abgegossene Flüssigkeit kann als Schwarzbeize Verwendung finden; statt Eisen kann auch metallisches Zink angewendet und aus der Zinklösung durch Zusatz von Pottasche, Zinkweiß niedergeschlagen werden. **(Dingl. Journ. 154, 145.)**

241. Kupfer (-legierungen) färben. Literatur, Allgemeines. Anlauf- und Einbrennfarben. — Mechanische Brünierung.

Über das Färben der Metalle, besonders die Erzeugung verschiedener Alttöne, Patina- und Schwarzfarben auf Kupfer und Messinggegenständen, siehe die Arbeit von **G. Nicolaus, Elektrochem. Zeitschr. 22, 163.**

Weitere Mitteilungen über das Färben des Kupfers und Messings mit essigsaurem Kupferoxyd, Kupferchlorid, Antimonchlorid, und einer Lösung von Zinnober, Schwefelnatrium und Ätzkali veröffentlichte **R. Böttger in Polyt. Notizbl. 1859, 95.** S. a. die Lit.-Angaben [20].

Zahlreiche Vorschriften über die Färbung des Kupfers und seiner Legierungen mit Persulfat-, Permanganat- und Chloratbeizen, über das Brünieren mit Eisenoxyd und die Kupferfärbung, die auf der Bildung von Kupfersulfid, -sulfür oder organischen Kupfersalzen beruht, finden sich in **Metall u. Erz 1919, 327** und **1920, 103 u. 118.**

Die Bildung gefärbter Schichten auf Kupfer und seinen Legierungen beruht auf der Erzeugung metallischer oder metalloidischer Überzüge, die durch Wechselwirkung aufgestrichener Chemikalien untereinander oder mit der Metalloberfläche zuweilen sofort, häufig erst beim Einbrennen oder sonstiger Nachbehandlung entstehen. So erhält man z. B. auf blankem Messing bei Anwendung folgender Lösungen die Färbungen: Grünlich: 8 g Kupfervitriol, 2 g Salmiak, 100 ccm Wasser. Zimtbraun: 10 g Kaliumchlorat, 10 g Kupfervitriol, 1000 ccm Wasser. Rosa: 29 g Kupfervitriol, 10 g Weinstein, 20 g Thiosulfat, 400 ccm Wasser. Diese Färbung wird später blau; fügt man noch 20 g schwefelsaures Eisenoxydulammoniak und 20 g Natriumthiosulfat zu, so wechseln die Farben von Gelb nach Rosa und Blau, dann kommt wieder Gelb und schließlich Grau. Braungelb, prächtig rot schillernd: 250 g Wasser, 5 g Kaliumchlorat, 2 g kohlensaures Nickeloxyd und 5 g Nickelsalz. Dunkelbraun: 5 g Kaliumchlorat, 10 g Nickelsalz, 250 ccm Wasser. Rot: 250 ccm Wasser, 5 g Auripigment, 10 g krystallisierte Soda; diese Färbung wird später blau, hellblau und schließlich weiß. Regenbogenfarben entstehen durch Einbringung des Messinggegenstandes in eine Lösung von 5 g Kupfervitriol, 5 g Weinstein und 15 g unterschwefligsaurem Natron in 375 ccm Wasser; eine sehr schöne blaue Farbe resultiert durch Einlegen der Gegenstände in eine Lösung von 1 g Schwefelleber und 5 g Ammoniak in 100 ccm Wasser, doch muß in letzterem Falle das Gefäß geschlossen bleiben. **(E. Ebermeyer in Metallarbeiter 1886, 891.)** Vgl. **Dingl. Journ. 215, 93.**

Oft kann man, ähnlich wie bei der Bildung der Anlauffarben, durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen mit ein und demselben Agens verschiedene Farbtöne erzeugen, so wie auch andere Färbungen entstehen, wenn man ein Metallsalz allein verwendet und sein Metall auf dem Kontaktwege niederschlägt oder die Metallsalzschicht durch Einbrennen oder Beigabe von Oxydationsmitteln durch Schwefelung verändert.

Die Einteilung des Stoffes der folgenden Kapitel erfolgt daher nicht nach Farbtönen, auch nicht nach der Natur der entstehenden Schicht, da Antimonchlorür, z. B. als salzsaure Beize, beim Einbrennen oder beim folgenden oder gleichzeitig mit dem Färben erfolgenden Schwefeln völlig verschiedene Farbtöne liefert, sondern einzig nach der Art des angewandten Metalles oder Metalloides. In einem Kapitel vereint fanden nur die durch höhere Hitzegrade erzeugten Färbungen Aufnahme.

Über Anlauffarben auf Kupfer, beginnend mit Hellbraunorange nach 8 Minuten währendem Erhitzen auf 161° und endigend in Blaugrün in 27 Minuten bei 341°, über verschiedene orange, rote, violette, weiße und gelbe Töne siehe **L. Löwenherz** bzw. **R. Schwirkus** und **F. v. Liechtenstein** in **Z. f. Instrum.-K. 1889, 316.** Vgl. ebd. die Erzeugung von Anlauffarben des Messings, und zwar Gelborange durch 13 Minuten währendes Erhitzen auf 350° bis Goldocker (26 Minuten bei 400°) und weiter bei höheren Temperaturen Töne, die über rot, goldartig, violett und weiß bis zu hellgelb gehen.

Um Kupfergegenstände einheitlich oder marmoriert rot zu färben, erhitzt man sie nach **D. R. P. 153 808** bis zur Rotglut, wodurch sich eine innere rote Kupferoxydulschicht und eine äußere schwarze Kupferoxydschicht bildet. Nach dem Erkalten wird letztere je nach dem gewünschten Resultat vollständig oder teilweise abpoliert. Zur Marmorierung bestreut man den erhitzten Gegenstand an beliebigen Stellen mit Borax, der eine Oxydation des Metalles an diesen Stellen

verhindert, so daß nach erfolgter Politur noch einzelne metallische Stellen erscheinen. Die Färbung ist sehr widerstandsfähig und die Gegenstände können mit anderen Metallsalzlösungen, z. B mit Kupfervitriollösung, weiter behandelt werden, ohne daß sie sich ändert.

Zur Erzeugung farbiger Muster auf Kupfer wird der zu verzierende Gegenstand nach **D. R. P. 183 653** wiederholt an verschiedenen Stellen auf verschiedene Temperaturen erhitzt und darauf in Flüssigkeiten von gleicher oder verschiedener Temperatur abgekühlt.

Um ineinander übergehende braune Töne zu erzeugen, erhitzt man den Kupfergegenstand an verschiedenen Stellen mit einer Spitzflamme, wodurch auf dem reinen Kupfer verschieden dicke Oxydschichten entstehen, die bei der nachfolgenden Behandlung mit einer Farbbeize (z. B. Kupfervitriol, Alaun und Grünspan in wässeriger Lösung) verschieden angefärbt werden. **(D. R. P. 189 880.)**

Man bestreicht den Gegenstand aus Messing oder Kupfer mit rauchender Salpetersäure und erhitzt ihn über der Flamme so lange, bis der Überzug tief schwarz erscheint; hierauf wird das gebildete lockere Pulver weggeblasen, die Fläche noch warm mit Wachs bestrichen, und hierauf mit einem Wollentuch kräftig abgerieben, bis die Fläche schwarz und schwach glänzend wird. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1856, 256.)**

Auch durch wiederholtes Einbrennen von Kupfernitratlösung kann man schließlich tiefschwarze Färbungen auf Messing erzeugen. **(Dingl. Journ. 157, 238.)**

Um kupferne Gegenstände rot zu färben, behandelt man sie nach **D. R. P. 149 566** mit salpetrigsauren Salzen und glüht. Am zweckmäßigsten werden die Gegenstände bei Glühhitze in die geschmolzenen Salze eingetaucht oder mit den trockenen Salzen bestreut. Man erhält so auf polierten kupfernen oder verkupferten Gegenständen eine sehr fest haftende glänzende Kupferoxydulschicht, die je nach Dauer der Behandlung und Temperatur gelbbraune, leuchtend rote oder Purpurtöne zeigt.

Zum Rotfärben von Kupfergegenständen werden sie in hochpoliertem Zustande auf Kirschrotglut erhitzt, dann bis zur Schwarzglut abgekühlt und schnell in eine Lösung von 12 g Eisenchlorid in 1 l destilliertem Wasser eingetaucht. Die Tiefe der roten bis violetten emailartigen Farbe hängt von der Zeit ab, während der man den Gegenstand in dem Bade beläßt. **(D. R. P. 152 586.)**

Man kann die kupfernen Gegenstände auch mit Blutsteinbrei bestreichen und sie dann über Kohlenfeuer erhitzen, wobei besonders auf die Temperatur bei der Erhitzung des Gegenstandes Rücksicht genommen werden muß, um ein reines und gleichförmiges Rot auf der Oberfläche der Gegenstände zu erzeugen.

Nach der sog. chinesischen Methode, kupferne Gerätschaften mit einem schönen braunen Überzuge zu versehen, werden 2 Tl. Grünspan, 2 Tl. Zinnober, 5 Tl. Salmiak, 5 Tl. Alaun fein gepulvert, innig gemischt und mit Wasser oder Weinessig zu einem dünnen Brei angerieben, den man mit einem Pinsel auf die blankgeputzten oder polierten Gefäße aufträgt; das Stück wird über Kohlenfeuer gleichförmig erhitzt und sodann der Überzug mit Wasser rein abgewaschen; diese Operation wird so oft wiederholt, bis die gewünschte braune Färbung eingetreten ist. Ein Zusatz von Kupfervitriol soll die Farbe mehr ins Kastanienbraune, von Borax mehr ins Gelbe ziehen. **(Polyt. Notizbl. 1849, 101.)** Eine ähnliche Methode der Herstellung einer feuerfesten braunen Bronzefarbe auf Kupfer und Messing durch Bestreichen des Gegenstandes mit einer feinen Suspension bzw. Lösung von Grünspan, Salmiak und destilliertem Wasser beschreibt **Dienst** in **Dingl. Journ. 127, 77.**

Um Messinggegenstände zu färben und ihnen ein altertümliches Aussehen zu verleihen, bestreicht man sie nach **Leipz. Drechsl.-Ztg. 1911, 272** mit einer Mischung von 1 Tl. Ruß, 2 Tl. Graphit und 2 Tl. Terpentinöl, dann reibt man mit einem in Spiritus oder in Terpentin angefeuchteten Lappen ab, erwärmt und überzieht die Gegenstände mit Schellackfirnis. Mehr Ruß gibt eine schwärzlichere, mehr Graphit eine graue, etwas Eisenoxyd eine bräunliche patinaähnliche Färbung.

Zur Erzielung roter bis violetter Farbtöne auf Kupfergegenständen versieht man diese nach **D. R. P. 163 067** zunächst mit einem Überzug von Arsen oder Antimon und glüht sodann. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens überzieht man die polierten Kupfergegenstände in einem durch Eingießen einer cyankalischen Lösung von Arsen- oder Antimonsalz in eine Eisenchloridlösung erhaltenen Bade mit einem Arsen- bzw. Antimonbezug, erhitzt dann auf Kirschrotglut und poliert abermals. Die Schicht zeigt emailartiges Aussehen und ist äußerst widerstandsfähig.

Nach **P. Martell, Techn. Rundsch. 1909, 161,** wird die schöne dunkel-kaffeebraune Farbe auf Kupfer oder japanischen Bronzen auf folgende Weise hergestellt: Man taucht den Gegenstand in eine Suspension von Schwefel in einer wässerigen Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol ein und wiederholt diese Ätzung ev. in verdünnteren Bädern bis die gewünschte Färbung erzielt ist, was man erst durch längere Erfahrung und Übung feststellen kann. Man spült nun den Gegenstand ab und erwärmt ihn unter vorsorglicher Benetzung der Lötstellen mit dem wässerigen Extrakt eines japanischen Grases (Calama grostis Hakoneusis Frauch. et Sav.) auf einem Eisenrost über glühenden Kohlen. Hierauf reibt man den Gegenstand mit einem Tuche ab, überpinselt mit rohem Japanlack, wiederholt dieses Abreiben und Anstreichen mit Lack und erhitzt schließlich den Gegenstand, bis aufgespritztes Wasser in Kugelform abrollt. Dann überzieht man die Bronze mittels einer Bürste dünn mit einem Gemisch von Rohlack und Kienruß, erhitzt abermals bis zur Wasserprobe und wiederholt das Auftragen des Lackgemisches und das Erhitzen,

bis die gewünschte Färbung erreicht ist. Schließlich läßt man den Gegenstand abkühlen und erhält so die bekannten, in prachtvollem Braun getönten, häufig mit eingravierten Figuren und Zeichnungen verzierten Kunstobjekte.

In **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1856, 188** findet sich folgendes Verfahren von **Böttger** zum Bronzieren von Kupfer- oder verkupferten Messingwaren: Die gebeizten, gewaschenen und getrockneten Gegenstände werden mit einem mit Weingeist oder Wasser angerührten, dicken Brei, bestehend aus $9^1/_2$ Tl. feinem Graphitpulver und 15 Tl. feingepulvertem Blutstein, bestrichen, den man nach 24—48stündigem Trocknen entfernt. Durch Bürsten der Oberfläche wird dann der firnisähnliche Glanz hervorgebracht. Ein größerer Zusatz von Graphitpulver erzeugt eine mehr dunkle Schicht; auch durch Graphit allein, nicht aber mit Blutsteinpulver, soll sich ein brauner Ton hervorbringen lassen.

Auch durch anhaltendes Polieren des Kupfers mit Caput mortuum zwischen Lederscheiben soll man den Gegenstand mit einer beständigen rotbraunen Schicht überziehen können. Die sog. deutsche, englische und chinesische Methode der Erzeugung rotbrauner Überzüge auf Kupfer (Einbrennen von Eisenoxyd mit oder ohne kohlehaltige Stoffe bzw. eines Gemenges von 2 Tl. Grünspan, 2 Tl. Zinnober, 5 Tl. Salmiak, 5 Tl. Alaun und essighaltigem Wasser) sind in **Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 537** beschrieben.

Über das Brünieren von Kupfergegenständen durch Einhämmern von Roteisenstein (Eisenoxyd) siehe G. Buchner, „Die Metallfärbung", Berlin 1910. Referiert ist über dieses mechanische Verfahren in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 495.**

242. Zink-, Zinn-, Blei-, Antimon-, Arsen-Färbeflüssigkeiten.

Um Messinggegenständen eine helle Kupferfarbe zu erteilen, werden die Stücke über einem völlig rauchfreien Feuer bis zum Schwärzlich-Braunwerden erhitzt, noch heiß in Chlorzinklösung abgelöscht, darin gekocht, in Wasser abgespült und wieder über demselben Feuer erhitzt; nach dem Erkalten werden die Gegenstände abermals in einer schon mehrere Male zu demselben Zweck gebrauchten und darum kupferhaltigen Chlorzinklösung unter Berührung ihrer Rückseite mit einem Zink- oder Messingstäbchen gekocht; das nun rosenrot gewordene Messing wird herausgenommen, in warmem Wasser abgespült, mit einer Bürste abgebürstet und in Sägespänen oder Kleie getrocknet. Um einen bestimmten Farbenton zu erhalten, kann die Operation wiederholt werden. Unter dem Polierstahl mit Seifenwasser nehmen diese Gegenstände eine schöne, hellglänzende Kupferfarbe an; die Oberfläche wird zuletzt mit einem Firnis überzogen. **(Dingl. Journ. 139, 243.)** Vgl. **Th. Rust, Bayr. Kunst- u. Gew.-Bl. 1856, 10.**

Mit einer alle drei Mineralsäuren enthaltenden Zinklösung kann man auf Messingartikeln auch Goldbronzefarbtöne erzielen.

Drei weitere Verfahren zur Erzeugung von Goldfarbe auf Messinggegenständen sind in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 105, 117** beschrieben.

Zur Erzeugung von Bronzetönen auf Kupfer und seinen Legierungen kocht man die verzinnten Gegenstände mit granuliertem Zinn in einer einige Tropfen Zinnchlorürlösung enthaltenden Weinsteinlösung, wäscht, trocknet und erhitzt, bis der gewünschte Ton erreicht ist.

Zum Färben von Messing verwendet man nach **C. Puscher, Dingl. Journ. 195, 375** eine Lösung von Weinstein und Zinnsalz in Wasser; man kocht auf, gießt von dem entstandenen Niederschlag ab und versetzt nun langsam mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, erhitzt zum Kochen, filtriert vom Schwefel und benützt diese kochende Lösung direkt zum Färben des Gegenstandes. Je nach der Dauer der Einwirkung erhält man auch hier die verschiedensten goldgelben, roten bis blauen Töne und kann durch längere Behandlung auch braune und irisierende Effekte erzielen.

Nach **H. Schwarz, Chem. Zentr.-Bl. 1878, 128** werden schöne Färbungen auf blank gebranntem Messing hergestellt durch Eintauchen in eine Lösung von Kaliumplumbat und rotem Blutlaugensalz in Wasser. Die in der Kälte erzielte Goldfarbe wird dunkelbraun, wenn man die Flüssigkeit auf 40—50° erwärmt. Es bildet sich zunächst Bleisuperoxyd, das rote Blutlaugensalz geht durch Oxydation in gelbes Blutlaugensalz über.

Zum Rotfärben kupferner oder verkupferter Gegenstände versieht man die Waren nach **D. R. P. 260 092** zuerst mit einem galvanischen Überzuge von Blei oder Bleisuperoxyd und taucht sie sodann in geschmolzene salpeter- oder salpetrigsaure Salze oder in Gemische dieser mit anderen Salzen. Die Rotfärbung ist je nach der Stärke der Blei- oder Bleisuperoxydschicht heller oder dunkler und kann durch scharfes Polieren mit dem Schwabbel noch verbessert werden.

Zur Herstellung prächtiger marmorartiger Zeichnungen auf Messingblechen erwärmt man sie auf 100°, bestreicht sie mit einer durch Tragant verdickten Bleisalzlösung und behandelt die Folien nachträglich in einer Lösung von 50 g unterschwefligsaurem Natron und 15 g Bleizucker in 750 ccm Wasser. Ähnliche Färbungen erhält man auch mit Antimonverbindungen z. B. mit einer Lösung von Brechweinstein. **(C. Puscher, Dingl. Journ. 190, 421.)**

Nach **D. R. P. 49 283** werden kleine Metallgegenstände aus Tombak- oder Messingblech, um sie mit einem goldfarbenen Überzug zu versehen, zunächst wie üblich gelb gebrannt, sodann in einem gewöhnlichen Silbersude versilbert und in ein Bad gebracht, das in 3 l destilliertem

Wasser 30 g unterschwefligsaures Natron und 10 g Bleizucker enthält. Die Gegenstände werden etwa 2—3 Minuten in das 60—75° warme Bad eingehängt, bis sie den gewünschten Goldton haben, dann werden sie gespült und getrocknet.

Nach **Techn. Rundsch. 1912, 535,** kann man Messing durch Eintauchen in eine warme Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure grau färben, ebenso mit einer Beize, die man durch Lösen von 400 g Eisenhammerschlag, 100 g arsenige Säure und 500 g Antimonchlorür in 2 kg roher warmer Salzsäure erhält. Nach dem Absetzen gießt man die klare Flüssigkeit ab und füllt sie mit roher Salzsäure auf das Gewicht von 2 kg auf.

Violett färbt sich blank poliertes Messing sehr schön, wenn man es gleichförmig so stark erhitzt, daß man es noch handhaben kann, und dann in diesem heißen Zustande recht schnell mit einem in Chlorantimon eingetauchten und schwach ausgedrückten Baumwollbausch überstreicht. **(Dingl. Journ. 181, 155.)**

Auch durch Eintauchen messingener Gegenstände in eine kochende Lösung von 3 Tl. Antimon und 3 Tl. Salzsäure mit 1 Tl. Brechweinstein und 1 Tl. Weinstein in der nötigen Menge heißen Wassers, überziehen sich die Gegenstände je nach der Dauer der Einwirkung mit beständigen Lüsterfarben, die von reinem Goldton über Kupferrot und Violett in Blaugrau übergehen. **(Dingl. Journ. 195, 375.)**

Die Arsen-Metallfärbungen auf Messing oder Bronze sind selten völlig gleichmäßig zu erhalten und man ist nur nach langer Übung und im Besitze großer Erfahrung in der Lage, stets gleichmäßige und fleckenlose Überzüge herzustellen. Nach **Techn. Rundsch. 1910, 721,** müssen die sorgfältigst vom Oxyd und Fett befreiten Waren in einem Bade, das z. B. aus 1 kg chemisch reinem Arsen, 350 g calzinierter Soda, 10 g Cyankalium, 25 g Salmiak und 10 l Wasser besteht, mit einer Stromspannung galvanisiert werden, die bei Verwendung von weichen Eisenanoden neben einer schmalen Kupferanode die Niederschlagsbildung in etwa 4 Minuten bewirkt. Nach dem Entfernen der Gegenstände aus dem Bade werden sie in Kalkmilch gewaschen, mit reinem Wasser nachgespült, staubfrei getrocknet und mit einem Spirituslack (ein Zaponlack ist weniger anzuempfehlen) lackiert.

Eine Arsenikbeize für Stahlblau wird hergestellt durch Lösen von 42,5 g Eisenspänen und 42,5 g Arsen in 1 l Salzsäure und 125 ccm Salpetersäure. **(B. Pensky, Z. f. Instrum.-Kunde 1889, 322.)**

Zum Brünieren bedient man sich nach **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1885, 244,** mit Vorteil der Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons. Die sorgfältig abgebeizten, neutral gewaschenen und getrockneten, ziselierten Bronzegegenstände werden zunächst gleichmäßig und sparsam mit einer verdünnten Lösung von Schwefelammonium überstrichen, worauf man trocknet, den abgeschiedenen Schwefel abbürstet und nunmehr eine verdünnte Lösung von Schwefelarsen in Ammoniak aufstreicht, wodurch eine dem Musivgold ähnliche Färbung erzeugt wird. Durch Wiederholung dieses Schwefelarsenanstriches kommt man schließlich zu einem ganz dunklen Braun, während Lösungen von Schwefelantimon in Ammoniak diese goldähnliche Schwefelarsenfärbung in eine rötliche bis dunkelrote Tönung verwandeln. Statt des Ammoniaks kann man auch Ätzalkalien oder Alkalisulfide verwenden. In jedem Falle müssen die Lösungen kalt aufgestrichen werden.

Zum Schwarzfärben von Messing taucht man die Gegenstände nach **L. Knaffl** in eine 50° warme Lösung von 1 Tl. arseniger Säure in 40 Tl. Wasser, 2 Tl. Salzsäure und $^1/_2$ Tl. Schwefelsäure, berührt die Ware in dem Bade mit einem Zinkstäbchen und wäscht schließlich den mit einer Schicht von metallischem Arsen überzogenen Körper ab. **(Dingl. Journ. 181, 231.)** Vgl. ebd. **1872, Nr. 3.**

Gelbe bis braune Bronzetöne auf Messing erhält man je nach der Dauer der Einwirkung in einem Bade von 20 g arseniger Säure und 20 g Pottasche in 20 ccm heißem Wasser, dem noch eine Lösung von 500 g gelbem Schwefelammonium in 2 l Wasser zugesetzt wird. Auch das Eintauchen der stets gut entfetteten und oxydfreien Messingteile in ein warmes Bad aus frisch gefälltem Arsensulfür in Salmiakgeist, das man bis zur Entstehung einer leichten Trübung mit Schwefelammonium versetzt hat, erzeugt einen schönen braunen Ton. **(Techn. Rundsch. 1912, 535.)**

Ein einfaches Verfahren, um Bronzefiguren schokoladebraun zu färben, ist in **Techn. Rundsch. 1911, 147** angegeben: Man überstreicht die Figuren mittels eines Pinsels gleichmäßig mit einem dickflüssigen Brei aus reinem Salmiakgeist, Goldschwefel und einigen Tropfen Wasser und kratzt die Masse noch vor dem Eintrocknen mit einer Messingdrahtbürste ab, bis der braune Ton zum Vorschein kommt. Die Arbeit muß schnell geschehen, da die Färbung sonst fleckig und dunkel wird, doch ist sie bei richtiger Ausführung des Verfahrens genügend beständig, so daß sie keiner schützenden Lackschicht mehr bedarf.

243. Oxydations-, elektrolytische, Schwefelungs-Färbemethoden.

Über das Färben von Kupfer und Kupferlegierungen (namentlich von Phosphorbronze) mit wässerigen Bromlösungen siehe **R. Wagner, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1875, 295.**

Nach **R. Groschuff, D. Mech.-Ztg. 1912, Nr. 14 u. 15** taucht man die sorgfältig gereinigten, entfetteten Kupfergegenstände, die an einem Kupferdraht befestigt sind, um sie braun zu färben,

in eine kochende Lösung von 10 g Natriumchlorat, 10 g Ammoniumnitrat und 1 g Kupfernitrat in 100 ccm Wasser, bewegt sie in dem Bade, bis nach 5—10 Minuten der gewünschte gelbbraune Ton erreicht ist, spült die Gegenstände zuletzt in kochendem Wasser und reibt sie mit einem weichen Handtuche trocken. Besonders schöne Färbungen erzielt man, wenn man die kupfernen Gegenstände vor der Behandlung nach **Pfannhauser** (s. d.) in einer Vorbrenne (2 l konzentrierte Salpetersäure, 20 ccm konzentrierte Salzsäure) und dann in einer Glanzbrenne gelb brennt, die aus einer, durch Oxyde des Stickstoffs strohgelb gefärbten Lösung von 1 l konzentrierter Salpetersäure, 200 ccm konzentrierter Salzsäure, 10 g Glanzruß und 1 l konzentrierter Schwefelsäure (die man zuletzt zugießt) besteht. Mit 100 ccm obiger Chloratbeize kann man 1 qm Oberfläche braun färben, doch empfiehlt es sich, die Bäder nicht bis zur vollständigen Erschöpfung zu verwenden. Diese Methode ist nur für Kupfer anwendbar und nicht für seine Legierungen. Ein ganz ähnliches Verfahren wurde schon von **Böttger** angegeben, der die blanken Kupfergegenstände, um sie zu brünieren, in einer konzentrierten, mit salpetersaurem Ammonium versetzten Lösung von chlorsaurem Kali erhitzte.

Nach **Buchner** verwendet man eine kochende Lösung von 40 g Kaliumchlorat, 20 g Nickelsulfat, 180 g Kupfersulfat und 2 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser. Diese Lösung hat den Nachteil, daß sie sich leicht unter Ausscheidung von grünem basischem Kupfersalz trübt.

Um Gegenstände aus Bronze braun zu färben bedient man sich nach **Elektrotechn. Zeitschr. 1912, 114** der sog. „Barbediènnelösung“, die aus 5 g Kaliumpermanganat, 20 g Kupfersulfat und 1 l Wasser besteht. In der heißen Lösung bilden sich zunächst Anlauffarben, die schließlich dunkelbraun werden, worauf man die Bronze aus der Lösung entfernt, mit Wasser abwäscht und mit einem schwach eingefetteten Lappen einreibt.

Zum Grauschwarzbeizen von Kupfer oder gut verkupferten Gegenständen verwendet man nach **D. Mech.-Ztg. 1913, 233** eine Lösung, die in 100 ccm Wasser 12 g Kupfervitriol und 1,5 g Kaliumpermanganat enthält, erhitzt diese in einem Steingutgefäß zum Kochen und taucht das gereinigte, an einem Kupferdraht befestigte Metallstück ein. Man bewegt den Gegenstand 10—15 Minuten in dem Bade, spült ihn, wenn er samtartig braun aussieht, mit kaltem Wasser ab und trocknet ihn mit einem weichen Tuche; er erscheint dann schiefergrau gefärbt und zeigt eine matte Oberfläche. Dieses Verfahren ist außerdem auch auf Zinkrotguß und Tombak anwendbar.

Nach einer Mitteilung im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1913, 127** läßt sich die Eigenschaft des Osmiumtetroxyds als Sauerstoffüberträger zu wirken (**Ber. d. d. chem. Ges. 1912, 3329**) zur Ausführung von Metallfärbungen verwenden. Während z. B. eine Kupferplatte mit Kaliumchloratlösung allein, auch bei längerem Kochen nicht verändert wird, genügt ein Zusatz von Spuren des genannten Edelmetalloxydes, um aus dieser Lösung in kurzer Zeit durch Ansieden einen schönen braunen Überzug auf dem Kupfer niederzuschlagen.

Zum Färben von Messing und anderen Metallen bereitet man zuerst nach **D. R. P. 66 797** eine Lösung von Baumwolle, die man mit Salicylsäure getränkt hat, in konzentrierter Schwefelsäure, versetzt mit Kaliumbichromat und vermischt mit einer zweiten Lösung von Messing und Natronsalpeter in rauchender Salpetersäure. Der Metallgegenstand wird in diese verdünnte Lösung eingetaucht und nachdem er genügend gefärbt ist, zuerst mit Sodalösung und dann mit Wasser gespült und getrocknet. Ein besonders schönes Rot wird erhalten, wenn man den Gegenstand während des Färbens zwischen blanke Metallstücke legt.

Man kann den Messinggegenstand auch nach **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 105, 117** in einer Lösung von 2 Tl. Salpeter, 1 Tl. Kochsalz, 1 Tl. Alaun und 1 Tl. Salzsäure in 4 Tl. Wasser kochen oder die Messingoberfläche mit einem trockenen Gemenge von je 3 Tl. Alaun, Zinksulfat und Kochsalz und 6 Tl. Salpeter bestreut so lange erhitzen, bis der Gegenstand schwarz wird, worauf man mit Wasser abspült, mit Weinessig abreibt, abermals spült und trocknet.

Einen grünen Patinaton erhält man auf Messing durch mehrmaliges Überstreichen mit einer Lösung von Salpeter, Salmiak, Ammoniak und Weinstein in Weinessig. Die Mischung wird mehrere Stunden digeriert und filtriert.

Eine Ergänzung zu den bekannten Kupferbeizverfahren, z. B. zu jenem mit salpetersaurer Kupferlösung, dem Schwarzbrennverfahren und jenem mit ammoniakalischer Kupferlösung dem Blauschwarzbeizverfahren, das nur für zinkhaltige Legierungen anwendbar ist, bildet die Methode des Schwarzfärbens von Kupfer und Kupferlegierungen mit alkalischer Persulfatlösung von **B. Müllauer, Elektrochem. Zeitschr. 1911, 293.** Zur Ausführung des Verfahrens erhitzt man für reines Kupfer 5proz., für Messing und Aluminiumbronzen 10proz. Natronlauge in einem geeigneten emaillierten Eisengefäß auf 100°, fügt 1% Kaliumpersulfat zu, taucht das an einem Draht befestigte Metallstück ein und bewegt es so lange, bis der gewünschte Farbton erreicht ist. Sollte die während des Prozesses auftretende Sauerstoffentwicklung aufhören, so muß noch etwas Persulfat zugegeben werden. Der samtartig schwarzgefärbte Gegenstand wird dann gespült, getrocknet und mit einem weichen Tuche abgerieben. In der Originalarbeit finden sich weitere Angaben über Einzelheiten, wie Einfluß der Konzentration und der Temperatur, Störungen, die sich durch die Oberflächenbeschaffenheit des zu färbenden Metalles oder durch die Beize ergeben, ebenso Angaben über das Verhalten der Kupfer-Zink, -Zinn- und -Aluminiumlegierungen (Tombak, Rotguß, Glockenguß, Phosphor-, Arsen-, Manganbronze usw.) gegenüber der Persulfatbeize.

Um Gegenstände, die aus Messing oder Kupfer bestehen, schwarz zu färben, überzieht man sie nach **D. R. P. 220 915** mit einer Kupferoxydulschicht und wandelt diese durch Behandlung des Gegenstandes als Anode in einem alkalischen Bade in Kupferoxyd um. Die (kupferoxydhaltige) Kupferoxydulschicht wird erzeugt durch Eintauchen des Gegenstandes in eine Lösung von salpetersaurem Kupfer; man spült mit Wasser und bringt den Gegenstand zunächst als Kathode in ein schwach alkalisches Bad, um das gleichzeitig gebildete Kupferoxyd zu Kupferoxydul zu reduzieren. Ohne den Gegenstand aus dem Bade zu nehmen wird er nun an den positiven Pol desselben Elektrolyten gebracht. Es findet Oxydation der Kupferoxydulschicht statt und der Gegenstand überzieht sich in kurzer Zeit mit einer dichten, festhaftenden schwarzen Kupferoxydschicht.

Kupfer und seine Legierungen lassen sich mittels gefärbter Oberflächenhäutchen oder durch Patina in allen Farben künstlerisch dekorieren, doch fehlte bisher ein wirklich blauer Ton. Nach **D. Bancroft** und **T. R. Briggs** arbeitet man nun zur Herstellung blaugefärbten Kupfers in der Weise, daß man den Gegenstand in einer Kupferacetat- oder -propionatlösung unter Zusatz von 0,25—0,66% Gelatine elektrolysiert. Dabei erhält man bei der Temperatur von 20—40° gewöhnliches Hellbraun und eine Farbenentwicklung nach Blau. Bei 50° war der Kathodenniederschlag leuchtend ziegelrot, zwischen 55 und 60° bei kurzer Elektrolyse mit niedriger Stromdichte goldfarbig, und es schied sich ein sehr dünnes, regenbogenschillerndes Häutchen ab. In diesem Falle und bei der Elektrolyse im 1—2%igen neutralen oder kaum saueren Kupferacetatbade, mit Nickel-, Messing- oder Platinkathoden, einer Stromdichte zwischen 0,15—0,45 Amp./qdm und bei einer Elektrolysierdauer von höchstens 5 Minuten ließ sich die blaue Farbe in einer 5proz. Acetatlösung ohne Gelatine glatt entwickeln. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 571.**)

Um Kupfer oder Bronze grünlichbraun zu färben, überstreicht man den Gegenstand nach **R. Kayser, Dingl. Journ. 261, 552,** mit einer 5proz. wässerigen Lösung von frischer Schwefelleber, läßt trocknen, reibt ab, wiederholt diese Behandlung einmal oder mehrere Male und beizt schließlich mit der in **[244, Kayser]** angegebenen Lösung.

Zur Erzeugung einer braunen Farbe auf Messing taucht man den gereinigten Gegenstand in die heiße Lösung von je 56,6 g Schwefelleber und Ätzkali in 3,785 l Wasser, bringt den Gegenstand, ohne ihn zu spülen, in eine kalte Lösung von 85 g Kupfersulfat und 226 g Ammoniumchlorid, ebenfalls in 3,785 l Wasser, spült sodann erst mit kaltem Wasser und wiederholt das Verfahren bis zur Erzielung des gewünschten Tones. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 714.**) Ähnliche Töne erhält man mit der wässerigen Lösung von Kochsalz, Salzsäure und Schwefelammonium.

Um Messing braun zu färben bringt man es einige Sekunden in eine 2proz., klarfiltrierte Lösung von Schwefelbarium, die man durch Auslaugen von technischem Bariumsulfid erhält, spült und taucht den Gegenstand dann in eine höchstens 6proz. Lösung von neutralem Kupferacetat, da in stärkerer Kupferlösung der Überzug streifig wird. Dieses Verfahren wird bis zur genügenden Vertiefung des Farbtones wiederholt, worauf man trocknet, und nach evtl. Mattierung der Oberfläche mit einer Bürste, Gipsmehl oder Bimsstein (auch Benzin und Tripel) einen mit Bismarckbraun getönten Lacküberzug aufbringt. (**Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 102, 244 u. 254.**)

Nach **D. R. P. 41 984** überzieht man Kupfer auf folgende Weise mit einer schützenden Schicht von Cuprosulfocyanat: Man legt die Gegenstände etwa 1 Stunde in eine Lösung von 10 kg Rhodanammonium, 10 kg Ammoniak vom spez. Gewicht 0,91 und 3 kg krystallisiertem Kupfervitriol in 109 l Wasser; dann nimmt man die mit der Schicht überzogenen Gegenstände heraus, spült mit Wasser ab und trocknet. Zu demselben Resultat gelangt man durch Auftragen eines cuprosulfocyanathaltigen Kautschuklackes auf das zu schützende Kupfer oder auf die Kupferlegierungen.

244. Quecksilber-, Edelmetall-, Eisen-, Kupfer-Färbeflüssigkeiten.

Eine außerordentlich tiefe Schwarzfärbung erhält man nach **R. Wagner, Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1590** auf Messing durch Bestreichen des Metalles mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Überdecken der oberflächlich gebildeten Amalgamschicht mit einer Schwefelkaliumlösung, um so die Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber zu bewirken. Bei Ersatz der Schwefelleberlösung durch Schlippesches Salz erzielt man dunkelbraune bis braungelbe Färbungen.

Um blankpoliertes Kupfer bläulichgrau zu färben, taucht man es in eine warme Lösung von alkalischem Schwefelquecksilber. (**Böttger, Dingl. Journ. 151, 430.**)

Kupfer mit einer Lösung von Zinnober in Schwefelnatrium mit einem Zusatz von Kali bestrichen, erscheint bläulichgrau bronziert. (**Pharm. Zentrh. 1868, Nr. 47.**)

Nach **Leykauf** wird das blankgescheuerte Messing mit einer sehr verdünnten Mischung aus 1 Tl. neutralem, salpetersaurem Zinnoxyd und 2 Tl. Chlorgold bestrichen und der Überzug nach 10 Minuten mit einem feuchten Tuche abgewischt. Wird ein Überschuß von Säure vermieden, so erscheinen die Flächen mattschwarz, bei etwas Überschuß an Säure tief dunkelschwarz. (**Gew.-Bl. f. Hessen 1851, 88 ff.**)

Zur Herstellung einer goldgelben Farbe auf Messing verwendet man ein Bad, das man in der Weise bereitet, daß man 6 g Gold als knallsaures Gold in wässeriger Lösung mit 240 g

Ferrocyannatrium kocht, bis das Eisen niedergeschlagen und die Lösung dunkelrot geworden ist, sodann 240 g Natriumphosphat und dieselbe Menge Natriumcarbonat hinzufügt und die Lösung in 4,5 l Wasser 2—3 Stunden stehen läßt, filtriert und sofort verwendet. **(Chem. Zentralbl. 1919, II, 60.)**

Nach **P. Weißkopf, Dingl. Journ. 213, 358** kann man Kupfer und seine Legierungen mit einer matten grau-rötlichen Silberschicht überziehen, wenn man die Gegenstände mit einer Lösung von 1 Tl. harzsaurem Silberoxyd in 20 Tl. Lavendelöl überstreicht und die Farbe bei etwa 250° entwickelt. Die Färbung ist nicht haltbar und muß mit einer Lackschicht überzogen werden.

Das Verfahren des Färbens von Kupfer und Bronzegegenständen mit einer Platinchloridlösung, die etwa 1 g metallisches Platin in 5 l Flüssigkeit enthält, ist von **J. Hunt (s. Dingl. Journ. 168, 85)** in **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1863, 561** beschrieben. Die Gegenstände werden an einem Kupferdraht befestigt, zuerst einige Sekunden in eine heiße Lösung von 32 g Weinstein in 5 l Wasser eingetaucht, dann 2—3 mal gewaschen und sofort in die heiße Platinchloridlösung gebracht. Die Färbung, die mannigfach variiert werden kann, ist lebhaft stahlblau bis grau. Vgl. **P. Weißkopf, Dingl. Journ. 215, 470.**

Einen matten braunen Überzug erhält man auf Kupfergegenständen **(D. R. P. 152 586)** durch Einlegen in eine warme Eisenchloridlösung, deren Konzentration ebenso wie die Einwirkungsdauer maßgebend für den Ton des erhaltenen matten schokoladebraunen Überzuges ist.

Nach **Württemb. Gew.-Bl. 1862, 251** erhält man besonders schöne moiréartige Verzierungen auf Messing durch Eintauchen der Gegenstände in eine kochende, konzentrierte Auflösung von 1 Tl. Kupfervitriol in 2 Tl. Wasser, wenn man während des Kochens einige Eisennägel mit einlegt. Je nach der Zusammensetzung des Messings sind auch die Farben sehr verschieden von dunkelrot bis braunviolett.

Ein Moiré von sehr schönem Reflex entsteht, auch ohne Eisenzusatz, wenn man den Gegenstand aus Messing in einer wässerigen Kupfervitriollösung kocht. Bisweilen erscheint das Moiré erst dann, wenn man die Oberfläche mit ein wenig Harz- oder Wachsfirnis gelinde reibt. **(Dingl. Journ. 181, 155.)**

Messing mit einer verdünnten Lösung von Kupferchlorid einige Male bestrichen, nimmt melierte und grüngraue Bronzefarbe an. **(Pharm. Zentrh. 1868, Nr. 47.)**

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1890, 433** dient eine heiße Lösung von 600 g Kupfernitrat in 200 ccm Wasser, gemischt mit einer Lösung von 2,5 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser zur Herstellung schwarzer Färbungen auf Messing.

Nach **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1860, 455** färbt man Messinggegenstände durch wiederholtes Eintauchen in eine bis zur völligen Sättigung erhaltene Auflösung von blanken Kupferdrehspänen in Salpetersäure tiefschwarz. Der Ton der Färbung wird durch Einreiben mit Baumöl noch vertieft.

Nach einem anderen Verfahren **(Ref. in Chem.-Ztg. Rep. 1910, 427)** wird der Gegenstand aus Messing, Bronze oder Kupfer, um ihn schwarz zu färben, auf 120° erhitzt und mit einer Lösung von 2 Tl. Kupfernitrat und 1 Tl. Silbernitrat in Wasser eingebürstet. Die erzielte, sehr beständige Färbung ist zunächst braunschwarz und muß während 5 Minuten mit einer Lösung von Schwefelleber nachbehandelt werden, um sie in Tiefschwarz zu verwandeln. Schließlich wird nochmals erwärmt und kalt lackiert.

Zur Herstellung einer braunen Färbung auf Messing verfährt man nach **Metallarbeiter 1917, Nr. 15/16, S. 30** wie folgt: Man taucht den im Sandgebläse gerauhten, dann mit heißer Lauge und Wasser gereinigten Gegenstand einige Sekunden in Lösung I, spült ihn ab, taucht in Lösung II, spült wieder und wiederholt diese Behandlung in den beiden Lösungen bis zur Erzielung der gewünschten Färbung. Schließlich wird der Gegenstand in kaltem Wasser, dann in Seifenwasser gewaschen, getrocknet, in Benzin getaucht und in Sägespäne eingebettet. Die trockene, zunächst stumpfbraune Oberfläche wird zwar, trocken gekratzt, glänzend, bedarf jedoch zur Erzielung eines ansprechenden, warmen Tones eines letzten Aufstriches von filtriertem Bismarckbraunlack. — Lösung I ist eine Bariumhydrosulfid- (-hydroxyd-)Lösung, die man in der Weise erhält, daß man bis $1^1/_2$ kg käufliches Bariumsulfid, in einem engmaschigen Leinwandbeutel, in einem Faß mit 45 l Wasser begießt und so langsam in Lösung bringt. Bariumsulfid kann man durch Erhitzen von 5 Tl. Holzkohlenpulver und 1 Tl. Bariumsulfatmehl (Schwerspat) in einem Schmelztiegel auch selbst erzeugen. — Lösung II erhält man durch Lösung von 280 g grauem, neutralem Kupferacetat ebenfalls in 45 l Wasser. Die Lösung bleibt wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes wolkig und muß vor dem Gebrauche umgerührt werden. — Aus Lösung I schlägt sich mit dem Kupfer des Messings zunächst Schwefelkupfer nieder, da aus dem Bariumsulfid unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes Bariumhydroxyd entsteht und Schwefel frei wird. Aus Lösung II wird auf dem Kupfersulfidhäutchen wieder Kupfer niedergeschlagen, das dann abermals mit dem Schwefel des Bariumsulfides reagiert usf. Die Stärke der Lösung II muß durch Ausprobieren richtig gewählt werden, da der Kupferniederschlag, wenn sie zu schwach ist, zu langsam erfolgt, andererseits bei zu großer Konzentration zur Streifenbildung neigt.

Nach **B. Pensky, Zeitschr. f. Instr.-Kunde 1888, 322** erhält man eine blauschwarze Beize für Messing durch Schütteln von soviel Kupfercarbonat (etwa 100 g) mit 0,75 l Ammoniakflüssigkeit, daß ein Niederschlag entsteht. Die auf 1 l aufgefüllte Lösung bleibt einige Tage stehen und wird vor dem Gebrauch in ein offenes Gefäß gegossen, worauf man die gereinigten und oxydfreien

Gegenstände an einem Messingdraht befestigt und bei gewöhnlicher Temperatur einhängt, 2 Minuten in der Flüssigkeit bewegt, dann schnell mit Wasser abspült und mit einem weichen Tuch trocknet. Das Verfahren ist in derselben Weise noch einmal zu wiederholen. Der Zinkgehalt der Legierung ist Bedingung, Rotguß (Kupferzinn) oder Stellen, die mit Zinnlot bedeckt sind, können nach diesem Verfahren nicht überzogen werden. — Zum Schwärzen gelber Messingartikel kann man übrigens auch eine einfache Lösung von je 907 g Soda, Grünspan und Ammoniumcarbonat in 11 l Wasser verwenden.

Zur Erzeugung eines goldfarbenen bis grünen Überzuges auf Messing löst man nach C. Puscher, Kunst- u. Gew. 1883, 59 50 g Ätznatron und 40 g Milchzucker in 1 l Wasser, kocht 1/4 Stunde und setzt der dunkelgelben Lösung nach einigem Abkühlen 40 g einer kalt gesättigten Kupfervitriollösung zu. Die zu behandelnden Messinggegenstände werden dann in die auf 75° abgekühlte, das ausgeschiedene Kupferoxydul enthaltende Flüssigkeit getaucht, nach 2 Minuten herausgenommen und mit Sägespänen getrocknet. Läßt man die Lösung längere Zeit einwirken, so wird die Farbe blaugrün und schließlich treten Irisfarben auf. Zur Erzielung gleichmäßiger Farben ist eine Temperatur von 60—75° Bedingung. Das öfter verwendbare Kupferbad wird in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt und kann durch Zusatz von 10 g Ätznatron und 25 g Kupfervitriollösung wieder aufgefrischt werden.

Zur Herstellung einer Kupferbeize für braune Färbungen versetzt man nach R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. 1886, 37 20 g Ammoniakflüssigkeit bis zu schwach lackmussaurer Reaktion mit Essigsäure, fügt 10 g Salmiak hinzu, verdünnt auf 1 l und streicht die Lösung wiederholt auf die Kupferflächen auf. Nach jedem Anstrich reibt man ab und trocknet, bis der gewünschte braune Ton erreicht ist.

Nach **Pharm. Zentrh. 1868, Nr. 47** wird eine besonders schöne goldgelbe Färbung auf blankpoliertem Messing erzielt, wenn man das reine Messingblech einige Augenblicke bei mittlerer Temperatur in eine absolut neutrale verdünnte Lösung von Grünspan (neutrales essigsaures Kupferoxyd) eintaucht; auf hochpolierten Messinggegenständen wird diese Färbung jedoch nicht ganz gleichmäßig. Vgl. die Originalvorschrift von **Böttger** in **Dingl. Journ. 151, 430.**

Das Bronzieren kupferner Medaillen beschreibt **E. Přiwoznik** in **Dingl. Journ. 224, 213.** Vgl. **Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 537.** Man kocht zu diesem Zweck eine Lösung von 35 g krystallisiertem Grünspan und 17,5 g Salmiak in 7,2 l Wasser auf ein Volumen von ungefähr 1400 ccm ein, schäumt während des Kochens häufig ab, versetzt dann mit 490 g Weinessig, kocht nochmals 5 Minuten, filtriert, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser aus, verdünnt das Filtrat auf etwa 5700 ccm und verwendet diese etwa 0,06% Kupfer enthaltende Lösung bei Siedehitze zur Bronzierung der mit Quarzpulver und Spiritus gereinigten hammergaren Münzen. Die Flüssigkeitsmenge reicht für etwa 40 Stücke. Nach der Bronzierung spült man die Stücke in warmem, dann in kaltem Wasser, reibt sie trocken und legt sie noch kurze Zeit auf eine mäßig erhitzte Eisenplatte, wobei sie etwas nachdunkeln. Verfasser beschreibt dann im Näheren die Ausführung des Verfahrens und die Versuche, die er anstellte, um diese rein empirische Operation von zufälligen Umständen unabhängig zu machen. Die so behandelten Münzen dunkeln übrigens auch im Lichte nach und erhalten ihre ursprüngliche Färbung erst wieder, wenn man sie im Luftbade auf 130° erwärmt. Das Verfahren ist nicht nur auf reines Kupfer, sondern auch auf seine Legierungen mit Zink, Zinn, Mangan oder Eisen usw. anwendbar. Vgl. **Dingl. Journ. 141, 237.**

245. Patina. Literatur und Allgemeines.

L. Vanino und E. Seitter, Die Patina. Wien und Leipzig 1903.

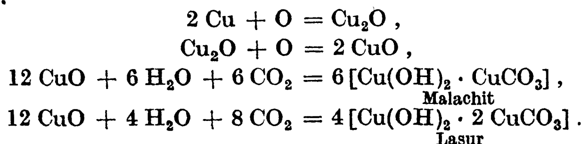
Als Patina in weiterem Sinne faßt man die zumeist farbige Veränderung der Oberfläche eines Körpers auf, wie sie durch den natürlichen Alterungsprozeß hervorgebracht wird, also ebensowohl die Vergilbung der Elfenbeinoberfläche und die Rissebildung in Gemälden als auch die Dunklung der Hölzer usw., während man im engeren Sinne unter Patina die Metalloxyde versteht, die sich im Laufe der Zeit als sog. Edelrost auf der Oberfläche des Kupfers, der Bronze oder des Silbers bilden. Speziell die Kupfer- und Bronzepatina besteht aus einer festhaftenden, matten Schicht der Carbonate und Hydroxyde des Kupfers, die entweder im Freien, langsam unter dem Einflusse der Atmosphärilien entsteht, oder auch auf künstlichem (galvanischem oder chemischem) Wege schnell erzeugt werden kann.

In der Erde vergrabene Kupfergegenstände bedecken sich mit gelbgrüner Schicht, da durch den Kochsalzgehalt des Bodens basisches Kupferchlorid entsteht.

Zunächst bildet sich auf der Kupferoberfläche ein zarter Beschlag von rötlichem Kupferoxydul, der sich allmählich verstärkt und eine dunkle, nicht mehr transparente Schicht bildet, aus der in sehr langsamem Bildungsprozeß der malachitgrüne Patinaüberzug entsteht. Die Patinaschichten sind je nach dem Bodenmaterial des Fundortes verschieden und wechseln in der Farbe von Hell mit durchschimmerndem Metall bis zu Dunkelschwarz, das heißt zur Bildung einer schwefelhaltigen Schicht, die namentlich im Schlamm entsteht. Ein charakteristisches Kennzeichen für die in langsamer Oxydation in der Erde entstandene Patinaschicht ist ihre Entfernbarkeit durch Ammoniak nach Vorbehandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Diese Erdpatinaschichten dürfen zum Unterschied von jenen der im Wasser gelegenen Bronzen nicht entfernt werden, da bei ihrem Bildungsprozeß das ganze Metall mit allen Verzierungen beteiligt ist, so daß

schließlich der ganze Gegenstand in Lösung ginge. Künstliche Patina enthält in den meisten Fällen organische Säuren, so daß man aus deren Nachweis mit Sicherheit auf die Art der Patinierung schließen kann. **(Neumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2025.)**

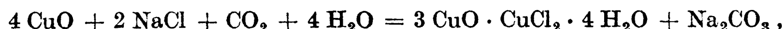
Die chemischen Vorgänge bei der Bildung der Patina auf Kupfer sind in Formeln ausgedrückt die folgenden:



$$2\,Cu + O = Cu_2O\,,$$
$$Cu_2O + O = 2\,CuO\,,$$
$$12\,CuO + 6\,H_2O + 6\,CO_2 = 6\,\underset{\text{Malachit}}{[Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3]}\,,$$
$$12\,CuO + 4\,H_2O + 8\,CO_2 = 4\,\underset{\text{Lasur}}{[Cu(OH)_2 \cdot 2\,CuCO_3]}\,.$$

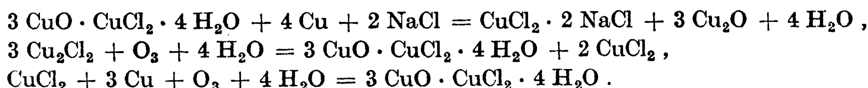
Es bildet sich also zuerst durch den Sauerstoff der Luft Kupferoxydul, das sich zu Kupferoxyd oxydiert. Dieses bildet dann mit der Feuchtigkeit und der Kohlensäure der Luft basische Carbonate.

Die Bildung der aus Atacamit bestehenden Patina vollzieht sich nach der chemischen Reaktion:



$$4\,CuO + 2\,NaCl + CO_2 + 4\,H_2O = 3\,CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4\,H_2O + Na_2CO_3\,,$$

die freiwillige Zerbröckelung der Gegenstände an der Luft im Sinne der Gleichungen:



$$3\,CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4\,H_2O + 4\,Cu + 2\,NaCl = CuCl_2 \cdot 2\,NaCl + 3\,Cu_2O + 4\,H_2O\,,$$
$$3\,Cu_2Cl_2 + O_3 + 4\,H_2O = 3\,CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4\,H_2O + 2\,CuCl_2\,,$$
$$CuCl_2 + 3\,Cu + O_3 + 4\,H_2O = 3\,CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4\,H_2O\,.$$

Ungünstig wirkt auf die Bildung der Patina unreine Luft ein, die viel Kohlenteilchen, Ruß und Schwefelwasserstoff enthält, da sich dadurch eine schwarzfärbende Schmutz- und Schwefelkupferschicht auf dem Kupfer absetzt (die Denkmäler der Großstädte). Günstig für die Patinabildung ist reine, feuchte Luft, z. B. an Flüssen und am Meer.

Es ist anzunehmen, daß der grüne, durch Einwirkung von Kohlensäure mit Wasser entstehende Überzug zuerst durch aus der Luft aufgenommene organische Teilchen verunreinigt wird, die dann später, in Fäulnis übergehend, Reduktions- und Zerlegungserscheinungen hervorrufen, so daß die Patina schwarz wird, ähnlich wie bei der Einwirkung von entstehendem Wasserstoff auf basische Kupfercarbonate.

Hoher Zink- und Bleigehalt beeinträchtigt die Bildung einer schönen und leuchtenden natürlichen Patina. Solche Legierungen werden an der Luft schwarz und rauh, ebenso wie Handelsbronzen, die Arsen enthalten.

G. Magnus macht in den Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes in Preußen 1864, 27 interessante Mitteilungen über die Zusammensetzung der Bronzen alter Denkmäler, die sich durch besonders schöne Patina auszeichnen und kommt zu dem Schluß, daß die stark schwankende Zusammensetzung dieser Bronzen (von 77—94,5% Kupfergehalt und 0,8 bis zu 9% Zinngehalt) auf die Patinabildung keinen Einfluß habe, sondern daß sie in äußeren Ursachen, in der Luftzusammensetzung an dem Orte, an dem sich die betreffende Bronze befindet, begründet sei.

Die umfassenden Versuche, die **Magnus** ausführte, um die Patinabildung auf öffentlichen Bronzedenkmälern zu befördern, ergaben das Resultat, daß Öl oder Fett, einmal monatlich, bei Vermeidung jedes Überschusses auf den Bronzestandbildern verrieben, die Patinabildung erheblich begünstigte. Echte Patina läßt sich übrigens im Ton durch häufiges Überwischen mit wenig Öl am besten mit der schwach eingefetteten Hand verbessern. Das einfachste Verfahren, um die Patinabildung zu unterstützen, ist nach **Steiner** das bloße Abseifen der Bronze mit nachfolgendem, sorgfältigem Trocknen. **(Poggend. Ann. 136, 480.)** Doch dürfte auch bei dieser Behandlung in Großstädten keine Aussicht vorhanden sein, wirklich schöne Patina zu erzielen, da die Verbrennungsprodukte der Steinkohlen die Patinaschicht sehr bald schwärzen.

Unter fünf Denkmalsbronzen, die **R. Weber** sehr eingehend auf Zusammensetzung und im Zusammenhang mit ihr auf Patinabildung untersuchte, zeigte der Schäfer von Thorwaldsen (88,58% Cu, 9,14% Sn, 1,28% Zn und 0,84% Pb) den schönsten Patinaansatz, während bleireichere und auch wesentlich bleiärmere Bronzen (Bacchus, Germanicus, Minerva) den edlen Charakter, Glanz und Lüster der Patina nicht aufwiesen. Die Abhandlung ist heute noch vorbildlich für die gründliche Art, wie chemische Untersuchungen im vorigen Jahrhundert ausgeführt wurden. **(Dingl. Journ. 245, 86 ff.)**

Zur Erzielung einer guten Naturpatina ist die Reinheit und Dichte der Gußhaut erste Bedingung und ebenso wird die Patinabindung unterstützt, wenn die Metallschmelze möglichst strengflüssig ist, zu welchem Zwecke man ihr mit vollem Rechte Edelmetalle, besonders Silber, zusetzt. Das Gießen der Bronzen in Sandformen ist ein Fehler, da die Gußhaut dadurch porös wird, und auch deshalb, weil durch das unumgänglich nötige Abfeilen, das weichere Innenmetall, das nur schlecht patiniert an die Oberfläche gelangt. In **Metallarbeiter 1884, 34** empfiehlt daher **E. Steiner**, den Guß in Wachsformen wieder aufzunehmen, wie er seit der Herstellung des Standbildes des Großen Kurfürsten in Berlin nicht wieder geübt wurde.

Die schöne dunkelgrüne Patina der japanischen und alten Bronzen, vermutlich eine Bleisuboxydschicht, beruht auf dem hohen Bleigehalt der Bronzen, der, in einer Zusammensetzung

von 68,25% Kupfer, 5,47% Zinn, 8,88% Zink und 0,34% Antimon, 17,06% beträgt, während im allgemeinen zum Bronzeguß Legierungen verwendet werden, die nur 1% Blei enthalten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1256.**)

246. Künstliche Patina, elektrolytische Patinaüberzüge.

Über die Erzeugung von Patina auf Kupfer und Bronze siehe **Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 653,** und **Loock, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1908, 229.**

Vergleiche auch **A. Bauer, Metallarb. 1884, 239:** Über die Reinigung des Resselerzbildes und die Herstellung künstlicher Patina auf öffentlichen Erzstandbildern.

Weitere Vorschriften zur Anbringung von Patinaschichten auf Kunstguß- und Galvanobronzen bringt **E. Werner in Elektrochem. Zeitschr. 1913, 207.**

Die Grünfärbungen auf Kupfer unter dem Namen Antikpatina bekannt, bestehen aus blaugrünem, basisch kohlensaurem Kupfer oder gelbgrünem basischen Kupferchlorid. Vorschriften zur Herstellung von solchen Färbungen finden sich in **Metall u. Erz 1920, 118, 201 u. 215.**

Künstliche Patina entsteht auf Kupfer-Messing-Bronzegegenständen, wenn man dieselben längere Zeit in eine Kohlensäureatmosphäre stellt; auch durch Bestreichen mit Ammoncarbonatlösung kann eine künstliche Patinaschicht hervorgerufen werden. Imitierte Patina, das heißt Bildung anderer grün-blau gefärbter, unlöslicher, basischer Kupferverbindungen als basisches Carbonat entsteht durch Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure, Essigsäure oder salpeter- und essigsauren Kupfer- und Ammoniumsalzen. Auf elektrolytischem Wege patiniert man das Kupfer in Bädern, die Carbonate enthalten, also bei der Elektrolyse Kohlensäure abspalten. Am geeignetsten sind Quellwässer, in denen kohlensaure Salze gelöst sind.

Nach **Elsner** wird der vorher gereinigte Bronzegegenstand mit einer Mischung aus gleichen Teilen Essig und Wasser befeuchtet und hierauf in einem abgeschlossenen Raume einer feuchten Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt, bis sich nach Verlauf von 2—3 Monaten ein grüner Überzug gebildet hat. Diese Patina widerstand den Einwirkungen der Witterung vollständig; sie bildete sich auch bei Bronzegegenständen verschiedener Zusammensetzung, ebenso hatte die Beschaffenheit der Oberfläche der Bronzegegenstände keinen wesentlichen Einfluß auf die Erzeugung des grünen patinaähnlichen Überzuges, nur wenn eine Spur Schwefelwasserstoffgas in der Kohlensäure vorhanden war, färbten sich die Stücke anfangs bräunlich und die Bildung der grünen Patina erfolgte weit später, als dieses in reiner Kohlensäure der Fall war. (**Dingl. Journ. 1844, 390.**)

Nach **C. Hoffmann** überstreicht man den Gegenstand wiederholt mit salmiakhaltiger gesättigter Kupfernitratlösung und dann dreimal unter jedesmaligem Trocknen mit der Lösung von 1 Tl. Oxalsäure und 4 Tl. Salmiak in 250 Tl. Weinessig. Man erhält einen grünbläulichen, der antiken Patina ähnlichen Überzug, der den Einflüssen der Witterung widersteht. (**Dingl. Journ. 93, 390.**) Vgl. ebd. **141, 237.**

Man kennt je nach der Farbe gelb- bis blaugrüne Patina, deren Ton um so schöner ist, je langsamer die Bildung der Schicht erfolgt. Natürlich ist die erste Bedingung, um eine festhaftende Patina zu erhalten, stets, daß die Gegenstände völlig fett- und oxydfrei sind, zu welchem Zwecke man sie vorher mit verdünnter Lauge kräftig abbürstet. Nach **Farbe und Lack 1912, 136 u. 194** kann man eine braungetönte Patinaschicht leicht herstellen, wenn man die Gegenstände mit einer Lösung von 50 Tl. Schwefelkalium in 2000 Tl. Wasser dünn und gleichmäßig überpinselt, eintrocknen läßt und mit einer, etwas Eisessig enthaltenden dünnen wässerigen Salmiaklösung überstreicht. Patina mit bläulichem Ton wird erhalten, wenn man einen letzten Anstrich mit einer Ammoniumcarbonatlösung (wässerige, etwas Ammoniak enthaltende Lösung von Hirschhornsalz) aufbringt. Im allgemeinen erzeugen saure Lösungen die Patinaschicht langsamer und führen zu krystallinischen, zuerst blaugrün und später grünspanartig gefärbten Schichten, die gegen Wasser wenig widerstandsfähig sind, während ammoniakalische Lösungen, Schichten von blau- bis graugrüner Farbe und erdigem Aussehen liefern.

Nach **H. Brand, Farbe und Lack 1912, 136** wird eine dauerhafte Patinaschicht erzeugt durch Bestreichen des Gegenstandes mit einer verkochten Lösung von 1 Tl. Salmiak, 3 Tl. Weinstein, 9 Tl. Kochsalz und 8 Tl. einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd (spez. Gew. 1,1) in 15 Tl. Wasser. Besonders an feuchter Luft erhält der mit dieser Beize überstrichene Gegenstand eine schöne grüne Oxydschicht. Eine auch in der Zusammensetzung der echten Patina gleichende Oberflächenschicht, die nach **H. Brand** die dauerhafteste und schönste sein soll, erhält man durch einfaches Überstreichen des Bleches mit einer Lösung von 100 Tl. Essigsäure (spez. Gew. 1,04) in 5000 Tl. Wasser. Allerdings ist dieser künstliche Grünspanüberzug, den man auf Münzen u. dgl. auch erhalten kann, wenn man die Stücke mehrere Tage in vergorene Weintrester steckt, wegen der Wasserlöslichkeit des Grünspans nicht haltbar, so daß man zweckmäßig nachträglich einen Zaponlack aufbringt.

Zur Nachahmung der Patina bestreicht **E. Donath, Dingl. Journ. 253, 376** die Stücke wiederholt mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, trägt sodann auf die blaugrünen Überzüge eine Mischung von Ölsäure, Eisessig und ölsaurem Kupferoxyd auf und stellt den Gegenstand an einem mäßig warmen Ort zum Trocknen. Je nach der Stärke dieser beiden Überzüge ist die erhaltene Patina entweder hellgrün oder beim Überwiegen des ölsauren Kupferoxydes dunkelgrün.

Die bläulich-schwarze Patina mancher japanischer Bronzen (beispielsweise einer Legierung aus 4,16 Tl. Gold, 0,08 Tl. Silber und 95,77 Tl. Kupfer oder aus 0,12 Tl. Gold, 48,93 Tl. Silber und 51,10 Tl. Kupfer) wird nach **S. Kalischer, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1113** dadurch erhalten, daß man die Gegenstände der goldhaltigen Reihe in einer Lösung von Kupfervitriol, Alaun und Grünspan siedet, wodurch eine dünne, im auffallenden Lichte bläulichschwarz schimmernde Goldschicht bloßgelegt wird. Die Bronzen der Silberreihe erhalten durch dieselbe Behandlung eine graue Farbe.

J. W. Brühl beschreibt in **Dingl. Journ. 243, 252** die Ursache der Krustenbildung auf öffentlichen Bronzedenkmälern und empfiehlt, die Denkmäler zur Erzeugung einer Patina mit einem Gemisch von 20 Tl. Eisessig und 100 Tl. Knochenöl zu bestreichen, während **Elster, Sitz.-Ber. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes 1882, 4 u. 48,** zur Herstellung künstlicher Patinierung die Verwendung von weinsaurem Kali-Kupferoxyd-Ammoniak vorschlägt. Vgl. die ausführliche Arbeit über Patinabildung von **R. Weber** in **Dingl. Journ. 245, 86, 125, 176 u. 257.**

Kupferne Gegenstände werden zur Erzeugung künstlicher Patina nach **D. R. P. 93 543** als Anode in die Lösung eines kohlensauren Salzes eingehängt, so daß beim Durchleiten des elektrischen Stromes an der Anode Kohlensäure entwickelt wird, die die Bildung der Patina bewirkt.

Zur Herstellung von Grünspaneffekten auf weichen Metallgegenständen, die vorher nicht mit Kupfer überzogen zu werden brauchen, bedient man sich nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 280** eines Elektrolyten, der im Liter Wasser 75 g Kaliumbichromat und 19 g Kupfersulfat erhält. Die Stromspannung beträgt 5—6 Volt, die Gegenstände werden als Kathode eingeführt, als Anode dienen Messing- oder Kupferplatten, elektrolysiert wird bei gewöhnlicher Temperatur. In 20 Minuten setzt sich das Kupfer ab und wird durch das vorhandene Kaliumbichromat zu gleicher Zeit oxydiert.

Zur Herstellung von künstlichen Grünspanüberzügen mit Hilfe des elektrischen Stromes wird nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 160** wie folgt verfahren: Die sorgfältig gereinigten Bronzegegenstände werden als Anode in ein Bad gebracht, das im Liter Wasser 60 g Kupfervitriol, 60 g Salmiak, 30 g Salz, 15 g 28proz. Essigsäure und 7,5 g Chlorzink enthält. Als Kathode dient eine Kupfer- oder Messingplatte, man elektrolysiert kalt mit einer Spannung von 6 Volt und erhält bei einer Stromdichte von 25—50 Amp. pro Quadratfuß in 5—10 Minuten zunächst eine dünne, weiße Schicht, die man nach vorsichtiger Entfernung des Gegenstandes aus dem Bade an der Luft trocknen läßt, wobei die Farbe in Grün umschlägt. Beim Eintauchen in Wasser wird ein gleichmäßiger, festhaftender Überzug gebildet, der beim Stehenlassen dunkler wird, so daß man zweckmäßig erst nach einigen Tagen lackiert.

247. Patina festigen. — Lacke, Firnisse, Tinte für Kupfer und Kupferlegierungen.

Zum Festigen der Patina auf alten Bronzemünzen behandelt man die Münzen nach **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 238** mit einer Lösung von 15 g Dammarharz und 20 g gebleichtem Mohnöl in 130 g Benzin und 170 g Terpentinöl. Münzen mit krystallinischer Patina laugt man in lauwarmem Wasser mit einem geringen Zusatz chemisch reiner Soda aus, bürstet in lauwarmem Wasser ab, trocknet und imprägniert dann mit der beschriebenen Harzlösung. Wenn später Ausblühungen auftreten sollten, so muß man diese Stellen mit dünner alkoholischer Schellacklösung oder mit dünnem Fischleim betupfen. Festsitzende Patina braucht nicht besonders behandelt zu werden, doch ist es zweckmäßig, die Schicht, wenn der Farbenbelag trübe ist, mit einer Lösung von 20 g gebleichtem Mohnöl in 270 g Benzin zu tränken und die Münzen zuerst mit weichen, dann mit härteren Bürsten zu bearbeiten.

Zur Imitierung galvanischer Patina auf Metallbeschlägen streicht man diese nach **D. Tischl.-Ztg. 1910, 364** mit einem Kopallack an, der 1 Tl. Sikkativ, 1 Tl. Terpentinöl und irgendeine Kupferfarbe (Grünspan oder Schweinfurter Grün) enthält. Um den Bronzen ein altes Aussehen zu verleihen, versetzt man den Lack außerdem mit etwas Umbra und Kassler Braun. Für viele Zwecke genügt einfaches Lackieren mit einem entsprechend gefärbten Vernierlack.

In **Techn. Rundsch. 1907, 346** wird empfohlen, Messingarmaturen für Mineralwasserapparate, um sie gegen äußere Einflüsse, besonders gegen die Einwirkung der Kohlensäure zu schützen, zuerst einmal mit Zaponlack und sodann noch ein- oder zweimal mit einer wasserhellen alkoholischen Lösung von Schellack zu überziehen, wenn man es nicht vorzieht, diesen umständlicheren Lackierprozeß durch einfaches Einfetten mit einem säurefreien Mineralfett oder mit einer Lösung von 55 Tl. Wachs und 1 Tl. wasserfreiem Lanolin in Terpentinöl zu ersetzen.

Um die eingravierte Schrift in Messingschildern schwarz auszukleiden, verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1909, 699** entweder eine schwarz gefärbte essigsaure Celluloidlösung oder eine mit Kienruß oder Frankfurterschwarz gefärbte Lösung von 100 g Asphalt, etwas Leinöl und Mennige in 300 g Terpentinöl oder die Mischung von 120 g Schellack, 5 g Elfenbeinschwarz und 50 g Salmiak, gelöst in 90proz. Alkohol mit einer konzentrierten Lösung von 30 g Kautschuk in Schwefelkohlenstoff.

Zum Ausfüllen von schwarzen Buchstaben auf Messingschildern wird ein guter Firnis oder eine Emailfarbe verwendet. Letztere wird bei einer Temperatur von 200° getrocknet, worauf man die etwa an den hervortretenden Stellen der Oberfläche haftende Farbe mittels eines Metall-

stückchens entfernt und das Schild auf einer Schleifscheibe glättet. **(Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 1918, 154.)**

Einen Messinglack stellt man nach **Neueste Erf. u. Erf., Wien 1911, 46** her durch Lösen von je 60 g Schellack, Mastix, Manilakopal und 15 g venezianischem Terpentin in 1 l Spiritus. Dann setzt man etwas zerstoßenes Glas hinzu, läßt 8—14 Tage stehen und filtriert nach Zusatz von 1 g Borsäure. Durch Zugabe von spritlöslichen Teerfarben erhält man den sogenannten Brillantlack.

Nach **W.** und **J. Ryder, Dingl. Journ. 185, 394** erhält man einen Mechanikerfirnis zum Lackieren feiner metallener Bestandteile durch Lösen von 14 Tl. Kolophonium, 2 Tl. feinst gepulvertem Knopflack, 5 Tl. Guttapercha und je 3 Tl. Gummigutt und Drachenblut in 100 Tl. niedrig siedendem Teeröl. Vgl. **F. Daum, Seifens.-Ztg. 1912, 878.**

Ein dauerhafter, licht- und luftbeständiger Goldfirnis für Metallarbeiten und Bronzen wird nach **Dingl. Journ. 126, 433** hergestellt aus einer Lösung von 4 Tl. Krapplack (Garancin) in 12 Tl. 96proz. Spiritus, die man nebst etwas alkoholischer Safrantinktur einer ebensolchen Schellacklösung zusetzt.

Nach **R. Kayser, D. Ind.-Ztg. 1875, 279** wird ein sehr harter, schön gefärbter Goldlack für Metallwaren hergestellt aus einer Lösung von hellem Schellack in Alkohol unter Zusatz von Pikrinsäure und ungefähr ½% krystallisierter Borsäure.

Zur Herstellung einer Goldlackfarbe auf Messing verwendet man nach **D. R. P. 84 450** beispielsweise eine Lösung von 80 g Alizarinrot und 120 g Anilingelb in 100 l absolutem Alkohol, bringt diese Lösung, zu der man natürlich auch andere Teer- oder auch Pflanzenfarbstoffe verwenden kann, auf das mit einem Tauchlack bestrichene Metall auf und schleudert sofort ab, so daß eine gleichmäßige Färbung entsteht. Dieses Vernieren von Metallen ist allgemeiner Anwendung fähig und kann mit demselben Erfolge auch bei Gegenständen von Bein, Celluloid usw. benützt werden.

Nach **Pharm. Ztg. 1910, Nr. 79** wird eine einfach zusammengesetzte Tinte zum Beschreiben von Messingschildern hergestellt aus einer Lösung von 50 Tl. technischem Kupfercarbonat in wenig Wasser, die man bis zur Auflösung des anfänglich gebildeten Niederschlages mit Salmiakgeist und schließlich mit etwa 10% Glycerin versetzt. Das Metall muß vor Aufbringung der Schriftzüge entfettet sein; wenn es dann genügend geschwärzt ist, wird es einfach mit Wasser abgewaschen.

Über eine ältere Methode zur Übertragung von Musterzeichnungen für die Gravüre auf Metall mittels einer Zeichenfarbe, die durch Versetzen einer Lösung von 40 g Sublimat in ½ l Wasser mit einer Lösung von 50 g Jodkalium in derselben Wassermenge hergestellt wird, siehe **G. Witz, Dingl. Journ. 221, 555.**

Zink und Cadmium (Indium).

248. Literatur, Geschichte, Vorkommen, Eigenschaften, Statistik.

Deutschl. Zinkerz ½ 1914 E.: 1 538 661; A.: 228 264 dz.
Deutschl. Zink und -legierungen ½ 1914 E.: 269 503; A.: 627 486 dz.

Liebig, R. G. M., Zink und Cadmium und deren Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten. Leipzig 1912.

Geschichtliches. Die Gewinnung und Verwendung des reinen Zinks begann erst um 1800. Vorher wurde nur, und zwar wahrscheinlich seit griechischer Zeit, zur Herstellung des Messings der Galmei benutzt. Diese Legierung diente den Griechen zur Herstellung von Schmucksachen, unter Augustus als Münzmetall. 1657 wies **Glauber** den Galmei als Zinkerz nach. 1716 stellt **Kunkel** die Behauptung auf, daß Messing eine Legierung sei. 1742 erzeugte **Anton von Swab** und 1746 **Markgraf** metallisches Zink. Zinkmetall zur Messingdarstellung an Stelle des Galmeis wird aber erst seit etwa 1820 benutzt. Die Herstellung des Zinks im großen fand zum ersten Male in Europa um 1730 in England durch **Isaac Lawson** statt, nachdem sie im Orient: China, Indien, Persien schon seit Beginn des Mittelalters gepflegt wurde.

Über indisches und chinesisches Zink siehe die interessante historische Arbeit von **W. Hommel** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 97.**

Vorkommen des Zinks. Die Zinkerze sind weit verbreitet auf der Erde, die größte Zinkerzförderung findet in Deutschland (Schlesien und Rheinland-Westfalen), den Vereinigten Staaten von Amerika und Belgien statt. Das wichtigste Zinkerz und Hauptmaterial für die Darstellung des Metalles ist die Zinkblende, ZnS, mit bis zu 67% Zn, verunreinigt durch andere Sulfide, mit einem Eisengehalt von 1—18% und bis zu 3% Cadmium. Sie kommt vor in Deutschland in Schlesien, Westfalen, Rheinland, am Harz, im Erzgebirge; in Belgien, Österreich, Italien, Frankreich, England, Rußland, Vereinigten Staaten von Amerika, Australien, Algier. Der Edelgalmei, Zinkspat ist Zinkcarbonat $ZnCO_3$ mit bis 52% Zn, farblos, gelb bis braun, findet sich ebenfalls in Deutschland, Belgien, Kärnten, Polen, Griechenland, Spanien, Vereinigten Staaten von Amerika usw. Kieselzinkerz, das Silicat $ZnSiO_4$, wird namentlich in den Vereinigten

Staaten von Amerika gefunden. Der gewöhnliche Galmei (Zinkspat) ist ein Gemenge von Zinksilicat und -carbonat. Zink wird auch aus den Ofenansätzen der Eisen-, Blei-, Kupferhochöfen, aus dem Zinkschaum der Werkbleientsilberung usw. gewonnen.

Eigenschaften. Zink (Zincum, Zn) mit dem Atomgewicht 65,37, dem spez. Gewicht 6,9 bis 7,1, Schmelzpunkt 418°, Siedepunkt 916° ist bläulichweiß und großblättrig krystallinisch. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, so daß es gepulvert werden kann; zwischen 100—150° wird es weich und dehnbar, so daß man es zu Blech und Draht ausziehen kann; bei 200° wird es wieder spröde und pulverisierbar.

An der Luft überzieht sich das Zink mit einer Schicht von basischem Zinkcarbonat, die das darunterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Es sei darauf verwiesen, daß nach Mitteilungen eines Zinkwalzwerkes im Freien lagerndes Zink in einem Jahre, jedenfalls durch chemische Umsetzungen, etwa 3% an Gewicht verliert, wobei es sich allerdings in diesem Falle um unraffiniertes Rohzink handelte. **(Metall u. Erz 11, 691.)** Wasser wird von dichtem Zink in der Rotglut, von Zinkstaub schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. An der Luft erhitzt verbrennt Zink mit hellem Licht zu Zinkoxyd. Chemisch reines Zink wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, wohl aber in Kontakt mit Kupfer, Platin, Arsen u. a. Das gewöhnliche Beimengungen enthaltende Zink des Handels ist in verdünnten Mineralsäuren, ja schon in Essigsäure leicht löslich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Auch in Alkalilaugen ist Zink löslich zu Zinkaten; es tritt also amphoter auf. Es ist in seinen Verbindungen zweiwertig.

Über die Verwendung des Zinkes im Metallgewerbe berichtet **M. Liebig** in **Metall u. Erz 1916, 5 u. 45.**

Im Jahre 1913 wurden zusammen etwa 1 Mill. t Rohzink gewonnen, hiervon in den Vereinigten Staaten von Amerika rund 300 000 t, in Deutschland fast ebensoviel, in Belgien 2 Mill. t, der Rest in anderen Ländern.

Über die Zinkproduktion der Welt mit Zahlenangaben aus dem Jahre 1913 siehe den Aufsatz in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 173.**

Über Zinkwelterzeugung 1910—1918 siehe **Chem.-Ztg. 1921, 670, 1083;** Weltproduktion und -verbrauch 1919—1921 vgl. **Chem.-Ztg. 1922, 616, 227, 236;** Produktion Deutschlands 1910—1918, **S. 236;** U.-S.-Amerikas 1921, **S. 428;** Belgiens 1921, **S. 646;** Schwedens 1871—1920, **S. 424.**

249. Allgemeines über Zinkgewinnung.

Über die englische Zinkindustrie siehe **Chem.-Ztg. 1920, 245.**

Die maschinentechnischen Anlagen im Zinkhüttenbetrieb beschreibt **M. Kahr in Metall und Erz 10, 895.**

Eine Zusammenstellung der neuen Methoden zur Zinkerzverhüttung auf trockenem Wege, der Grundlagen der Zinkoxydreduktion, ferner der Zinkdestillation im Vakuum und unter Druck, der Verarbeitung gemischter und armer Erze oder Abfälle, der Verwertung des Zinkstaubes und der Reinigung des Rohzinks bringt **F. Peters** in **Glückauf 1918, 153 ff.** Beiträge zur Chemie des Zinkhüttenprozesses veröffentlicht **V. Lepiarczyk** in **Metallurgie 1909, 409.**

Zinkverhüttungs-, -röst- und -destillieröfen nebst geeigneten Vorrichtungen auch zur Gewinnung anderer leicht oxydabler Metalle sind z. B. beschrieben in **D. R. P. 246 155, 258 640, 254 029, 282 795, 283 965, 236 759, 250 775, 255 918, 262 257, 273 308, 258 663, 258 901, 258 947, 230 574, 254 155, 226 257, 259 003, 259 529, 259 886, 278 155, 289 310, 278 157, 250 625, 229 528, 293 344, 260 749, 263 937, 265 601, 265 805, 266 751, 268 028** usw. S. a. Bd. V.

Das Prinzip der Zinkerzverhüttung bzw. der Gewinnung des Metalles aus dem Zinkoxyd beruht auf der Tatsache, daß die Reduktionstemperatur des Oxydes höher liegt als der Schmelzpunkt des Metalles. Das durch Kohle oder Kohlenoxyd aus dem Oxyd freigesetzte Metall destilliert dann in eine Vorlage über. Zur primären Darstellung des Oxydes brauchen die carbonatischen und silicatischen Zinkerze nur im Schacht-, Flamm- oder Fortschauflungsofen bei Rotglut calciniert zu werden. (Der grundlegende Schachtofen-Zinkverhüttungsprozeß ist in **D. R. P. 81 358** erstmalig beschrieben.) Da aber Galmei und Kieselzinkerz immer seltener werden, verarbeitet man außer der ebenfalls spärlicher gewordenen reichen Blende auch Mischerze und armes bzw. Abfallmaterial. (Über Nutzbarmachung zinkarmer Erze, Abgänge und Aschen siehe auch die kritische Abhandlung von **Wölbling, Metall u. Erz 1919, 420.)** Diese Stoffe müssen zuerst aufbereitet, angereichert und geröstet werden. Die Anreicherung und Aufbereitung geschieht auf mechanischem, magnetischem, elektrostatischem Wege oder neuerdings viel durch Flotation.

In **Metallurg. Chem. Eng. 12, 307** sind Versuche beschrieben, das dem Pyritschmelzprozeß zugrundeliegende Prinzip für die Konzentration des Zinks in Erzen von niedrigem Zinkgehalt anzuwenden, so daß entsprechend der Anreicherung des Kupfers in den Steinen, beim Kupferschmelzprozeß, ein sublimiertes, mit Zink angereichertes Produkt erhalten werden soll. Auch die Bedingungen zur Überwindung der Schwierigkeiten, die bei Gegenwart von Bleiglanz, Gold und Silber auftreten, werden besprochen.

Die Zinkgewinnung geht in drei Phasen vor sich: Röstung der Erze, Reduktion des gebildeten Zinkoxydes, Destillation des erhaltenen Metalles und Raffination des Rohzinks.

Die Röstung geschieht in Flamm-, Muffel- oder Gefäßöfen. Das entweichende SO_2 dient zur Herstellung von Schwefelsäure. Das Erz muß vollkommen totgeröstet werden, da das Sulfid von Kohle nicht angegriffen wird. Dabei bildet sich immer etwas $ZnSO_4$, bei magnesium- und kalkhaltigen Erzen: $MgSO_4$ und $CaSO_4$ und bei eisenhaltigem Material Schwefeleisen. Der Gips würde nun bei der Weiterarbeitung des Zinkoxydes mit Kohle zu Calciumsulfid reduziert werden mit dem Endresultat der Entstehung von nicht reduzierbarem Zinksulfid aus $ZnO + CaS$. Um die Sulfatbildung zu verhindern werden verschiedene Wege eingeschlagen, so wurde z. B. vorgeschlagen die rohen Erze bei der Aufbereitung mit schwefliger Säure zu waschen. Es soll dabei eine Konzentration des Zinkgehaltes um 3,4% eintreten. Geröstete Blende ist schwerer zu reduzieren als gebrannter Galmei oder naß gefälltes ZnO, läßt man sie aber längere Zeit lagern, so nimmt sie allem Anschein nach CO_2 auf und bildet etwas $ZnCO_3$, das die Reduktion erleichtert.

Die Reduktion des Zinkoxydes mittels Holzkohle und zugleich die Destillation des Metalles erfolgt in Tongefäßen (Zinkmuffeln) bei 1022° (mittels Kokses bei 1029°), wobei theoretisch: $ZnO + C = Zn + CO$ für 1 kg ZnO 0,148 kg C verbraucht wurden. In Wirklichkeit stellt sich der Kohlenverbrauch zur Erzielung einer Metallausbeute von 80—90% auf 50—60% des Erzgewichtes. Während der Reduktion und weiter im Destillationsprozeß und beim Kondensieren des Metalldampfes entwickelt sich bei etwa 1150° ein Strom von Gas, bestehend aus 99 Vol.-% CO und 1 Vol.-% CO_2. Mehr CO_2 darf sich nicht bilden, da sonst das reduzierte Zn wieder zu ZnO oxydiert würde. Über die während der Reduktion der Röstblende aus den Zinkmuffeln entweichenden Gase, deren Einwirkung auf den Scherben und die Glasur der Muffeln siehe die Abhandlungen von **O. Mühlhäuser** in **Metall und Erz 1918, 393** u. **431,** im Anschluß an die Abhandlung **ebd. S. 163, 202, 259** u. **303.**

Bei der Destillation setzt sich zuerst in der Retorte der sog. Zinkstaub ab, ein Gemisch von Zink, Zinkoxyd, Blei, Cadmium und anderen Verunreinigungen und erst später tritt reines Zink in die Retorte über.

Die technische Bedeutung der Staubfrage für Zinkhütten erläutert **O. Gerold** in **Metall u. Erz 12, 403** u. **419.**

Man unterscheidet bei der Destillation das schlesische, belgische und rheinisch-westfälische Verfahren. Beim schlesischen Verfahren hat man Öfen, die nur eine Reihe langer, großer Muffeln enthalten, etwa von den Dimensionen: Länge = 1,5—1,9 m, Breite 0,16—0,20 m, lichte Höhe 0,60—0,70 m. Die belgische Methode arbeitet mit 5—7 übereinandergelagerten Reihen kleinerer Röhren mit rundem oder elliptischem Querschnitt von ca. 1,40—1,45 m Länge und einem Durchmesser von 20—25 cm oder bei elliptischem Querschnitt: 16—18 : 20—22 cm. Das rheinisch-westfälische Verfahren steht in bezug auf Anordnung, Größe und Anzahl der Muffeln zwischen den beiden anderen. Die schlesische Methode kann bei der Größe der Röhren mit grobem Röstgut arbeiten, sie ist am geeignetsten für arme Erze mit 18—20% Zn. Die Destillation dauert länger und es wird mehr Brennmaterial verbraucht als beim belgischen Verfahren, dafür aber ist das Ausbringen größer und es kann schlechtere Steinkohle verwandt werden. Bei den belgischen Muffeln muß das Tonmaterial sehr gut sein, es werden viel Röhren verbraucht. Die Destillation geht infolge großer Hitze schnell. Die Methode eignet sich nur für reiche Erze mit mindestens 40% Zinkgehalt. Seit Einführung der Feuerung mit Generatorgas ist man vom Brennmaterial unabhängig und das Ausbringen bei den einzelnen Systemen ist annähernd gleich geworden. Man arbeitet mit 10—20% Zinkverlust.

Die Zinkgewinnung in Oberschlesien beschreibt **A. Rzehulka** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 327.**

Das Problem der direkten, ununterbrochenen Darstellung von metallischem, flüssigem Zink ist heute noch nicht gelöst und man bezweifelt auch, ob es gelingen wird bei Anwendung von hohem Druck im Schachtofen Zink in flüssigem Zustande mit Vorteil zu gewinnen, da sich rechnerisch feststellen läßt (an von **Richards** gegebenen metallurgischen Daten), daß die technische Ausführbarkeit unmöglich ist. So bleibt man auf den jetzt üblichen, metallurgischen Prozeß, der mit großen Metallverlusten und hohem Brennmaterialverbrauch verbunden ist, angewiesen. **(A. Rzehulka, Chem.-Ztg. 38, 895 u. 937.)**

Trotzdem können mit dem Destillationsprozeß die elektrolytischen **[266]** oder hydrometallurgischen **[259]** Zinkgewinnungsverfahren nur dann in Wettbewerb treten, wenn sie in Anlagen mit sehr großer Leistungsfähigkeit ausgeführt werden.

Zur Raffination wird das Zink im Flammofen eingeschmolzen. Es sammelt sich im Sumpf des Ofens, das Blei setzt sich am Boden, andere Verunreinigungen an der Oberfläche ab. Edelmetallhaltiges Zink wird zur Raffination in flaschenförmigen Tongefäßen, die innen mit Graphit überzogen sind, destilliert.

In **Bull. Am. Min. Eng. 1913, 1481** beschreibt **S. E. Bretherton** die Verarbeitung eines zinkhaltigen Erzes, wobei das Zink als chemisch-reines Produkt gewonnen werden soll, neben gleichzeitiger Gewinnung von Silber, Gold, Kupfer und Blei.

250. Blenderöstung (auch chlorierend).

Über das Rösten von Zinkkonzentraten in Suspension s. d. Ref. in **Z. Bl. 1920, IV, 677.**
Zinkblenderöstöfen sind in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 143** u. **281** beschrieben.
Über die Grundlage der Blenderöstung in Muffelöfen siehe **W. Hommel, Metallurgie 9, 281.**

Die Entwicklung der Zinkblenderöstung auch mit Verwendung von Wasserdampf zur Beschleunigung des Prozesses beschreibt **E. Schütz** in **Metallurgie 8, 637.**

Die Entwicklungsgeschichte des Hegelerschen Blenderöstofens und sein Verbreitungsgebiet schildert **O. Mühlhäuser** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 347.**

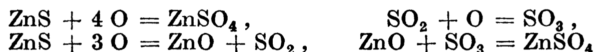
Verfahren zum Rösten von Zinkblende, ferner zur Gewinnung von Zink im elektrischen Ofen und die betreffenden Einrichtungen sind in **D. R. P. 288 648, 288 955, 288 684** und **288 616** beschrieben. Vgl. **D. R. P. 232 928, 284 866, 282 141, 210 030, 206 148, 206 311, 205 866** usw.

Zur Gewinnung von Zinkoxyd röstet man die sulfidischen Erze bzw. brennt die carbonatischen und oxydischen Rohstoffe in mechanischen Röstöfen bzw. Schachtöfen; die Röstgase werden auf Schwefelsäure verarbeitet. Es erfolgt Zersetzung des Zinksulfides in Zinkoxyd und Schwefeldioxyd, wobei jedoch ein Teil des Schwefelzinkes durch Sauerstoffaufnahme direkt in Zinksulfat übergeht. Je höher die Temperatur bei Beginn des Glühens im Luftstrom ist, desto weniger Sulfat bildet sich und ab 700° entsteht nur noch Zinkoxyd, da das Sulfat bei dieser Temperatur unbeständig ist. Dementsprechend wird die Röstung in einem Tiegelofen im kalten bzw. warmen Preßluftstrom vollzogen. **(D. R. P. Anm. K. 53 966, Kl. 40 a.)**

Nach einer Abänderung der Vorbehandlung von Zinkerzen vor der Elektrolyse soll man den Röstprozeß so leiten, daß mehr Sulfat gebildet wird als sonst, so daß man beim folgenden Laugen durch Umsetzung des Zinksulfates mit Kalk und Magnesia, soweit diese nicht selbst schon sulfatisiert wurden, auswaschbares Magnesiumsulfat und Gips erhält, der die Elektrolyse nicht stört, da der mit Gips gesättigte Elektrolyt kein Calciumsulfat mehr aufnimmt. Die zu diesem Röstprozeß nötige Abänderung der Vorrichtungen ist in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 77 127.)**

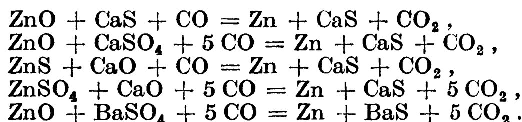
Nach Untersuchungen von **W. Mostowitsch (Metallurgie 8, 763)** sind jedoch die sich abspielenden Vorgänge wesentlich komplizierter, wenn in der Blende noch andere Stoffe vorhanden sind.

Bei der Röstung von Zinkblende entsteht im Sinne der Gleichungen



$$ZnS + 4\,O = ZnSO_4\,, \qquad SO_2 + O = SO_3\,,$$
$$ZnS + 3\,O = ZnO + SO_2\,, \qquad ZnO + SO_3 = ZnSO_4$$

auf direktem oder indirektem Wege reines Zinksulfat, dessen Bildung mit 600° beginnend, bei 850° völlig unter Abspaltung von $SO_3(SO_2 + O)$ praktisch vollendet ist. Unter den gleichzeitig anwesenden Stoffen übt die Kieselsäure, da ihre Bildungstemperatur viel niedriger liegt als jene der entsprechenden Zinksilicate, überhaupt keine Wirkung aus, während Eisenoxyd über 700° beschleunigend und Calciumoxyd bzw. -carbonat im Sinne der Bildung von $CaSO_4$ wirkt und sich in reiner, trockener Luft bei 800—850° vollständig mit dem Zinkvitriol umsetzt. Dabei ist die desulfatisierende Wirkung des gebundenen Calciumoxydes viel schwächer als die des freien CaO oder des Carbonates. Das so entstandene Zinkoxyd wird im trockenen Kohlenoxydstrom bei 1100—1130° zu metallischem Zink reduziert und dieses verflüchtigt, während Zinkvitriol unter denselben Umständen zunächst ZnO, SO_2 und O gibt, wobei die schweflige Säure mit Kohlenoxyd unter Schwefelabscheidung reagiert und ein Teil des Zinksulfates durch Kohlenoxyd zu Zinksulfid reduziert wird, das für sich im Kohlenoxydstrome bei 1100—1130° merklich flüchtig ist. Es ergeben sich demnach folgende Beziehungen:



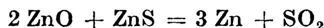
$$ZnO + CaS + CO = Zn + CaS + CO_2\,,$$
$$ZnO + CaSO_4 + 5\,CO = Zn + CaS + CO_2\,,$$
$$ZnS + CaO + CO = Zn + CaS + CO_2\,,$$
$$ZnSO_4 + CaO + 5\,CO = Zn + CaS + 5\,CO_2\,,$$
$$ZnO + BaSO_4 + 5\,CO = Zn + BaS + 5\,CO_2\,.$$

Hervorhebenswert ist, daß gebrannter Kalk Zinksulfid und Zinkvitriol gegenüber als sehr energisch entschwefelndes Mittel auftritt, und daß das Zinkoxyd Schwefelsäuredämpfe zu binden vermag, worauf das in den amerikanischen Kupfer- und Bleihütten angewendete Verfahren der Neutralisation der mit SO_2 und SO_3 beladenen Gichtgase vor dem Filtrieren mittels Zinkoxydes beruht.

Ein Verfahren zum Aufbereiten und Rösten pyrithaltiger Zinkblenden im ununterbrochenen Betrieb unter gleichzeitiger Gewinnung des Schwefels als schweflige Säure ist z. B. in **D. R. P. 160 694** und **161 154** beschrieben.

Zur Entfernung des Fluors, das beim Rösten des Materials die Ofenwandungen zerstört, aus fluorhaltigen Blenden und Mineralien behandelt man das Material evtl. unter Zusatz von Kieselsäure mit Schwefelsäure vor und gewinnt diese bei der Röstung der Erze zurück. **(D. R. P. 200 747.)**

Ein Verfahren der Herstellung von Zink durch Rösten von Blende und Erhitzen des erhaltenen Zinkoxydes mit Zinkblende



$$2\,ZnO + ZnS = 3\,Zn + SO_2$$

ist in **D. R. P. 64 465** beschrieben.

Auch durch Glühen roher Zinkblende mit geglühtem Dolomit oder dolomitischem Galmei



$$2\,ZnS + (MgO \cdot CaO) = 2\,ZnO + MgS + CaS$$

kann man die Zinkblende entschwefeln. Beim folgenden wiederholten Auslaugen der geglühten Massen mit heißem Wasser get dann das Calciumsulfid in Lösung, während die Metalloxyde im Rückstand verbleiben. **(D. R. P. 56 307.)**

Ein Röstverfahren von feinzerkleinertem Sulfiderz ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydationszone des Schwefels so heiß gehalten wird, daß z. B. das Zink nicht mitoxydiert, sondern mit den Röstgasen weitergetragen erst außerhalb der Schwefeloxydationszone oxydiert und als Oxyd gesondert aufgefangen wird. **(D. R. P. 131 886.)**

Ein Verfahren zur Abröstung von Zinkblenden ohne Benutzung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff ist in **D. R. P. 160 694** und **172 586** beschrieben.

Bei Ausführung eines Verfahrens der oxydierenden Röstung von Zinkblende in sauerstoff- und wasserdampfhaltigen Verbrennungsgasen wird das Erz mit einem Teil der Brennstoffe in Form von Teer, Pech oder Backkohlen brikettiert, worauf diese Briketts unter langsamer Bewegung (um die aus Zinkoxyd bestehenden äußeren Brikettkrusten abzureiben) bei 700—800° geröstet werden und das pulvrig gewordene Röstgut in den Heizraum fällt, in dem es auf etwas über 800° erhitzt, praktisch kein Zink abgibt, während sich das vorhandene Zinksulfat zersetzt. **(D. R. P. 242 312.)**

Zur Aufarbeitung schwefelhaltiger Zinkerze verbläst man sie in zerkleinertem und dann zu Brikett geformtem Zustande ohne weiteren Zusatz, also mit Schwefel allein als Brennstoff. Bei normalem Schwefelgehalt brennen diese Briketts einmal angezündet beim Verblasen weiter und entwickeln genügende Wärme, um die Röstung und Sinterung der Erze durchzuführen. **(D. R. P 296 788.)**

Siehe auch das Verfahren zum Rösten von Blende, blendehaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen auf beweglichen Rosten, bei dem man die feine Blende mit Salzen brikettiert, die ein Zerfallen der Formlinge während der Röstung im gleichmäßigen Ofenbetrieb verhindern. **(D. R. P. 278 443.)**

Zur Blenderöstung und Herstellung von Zinksulfat oxydiert man das Material (auch schwefelhaltige Zinkabfälle) mit Luft oder Sauerstoff unter Druck, so daß hohe Temperaturen, bei denen Schwefeldioxyd entsteht, vermieden werden. Die ofenartige Apparatur zur Ausführung des Verfahrens ist in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 311 943.)**

Siehe auch das Zinkröstverfahren nach **E. P. 134 825/1919.**

Ein Verfahren der chlorierenden Röstung, insbesondere von Zinkerzen, ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der chlorierenden Wirkung ein Kontaktstoff wie ausgelaugtes Röstgut (Purpurerz) hinzugefügt wird, dessen Menge man so wählt, daß die Rösttemperatur in gewünschter Weise in der Höhe begrenzt wird. **(D. R. P. 301 379.)**

Zur Weiterbehandlung fertig gerösteter Zinkblenden behandelt man das Material mit überschüssiger Kalkmilch oder mengt es trocken mit Kalk und übergießt es in dünnen Lagen mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur werden so die für den Destillationsprozeß schädlichen Sulfate unwirksam gemacht, und zugleich wird die Umsetzung des Schwefelzinks und Kalkes im Schmelzflusse umgangen, wodurch die Haltbarkeit der Muffel erhöht wird. Weitere Vorzüge des Verfahrens in der Schrift. **(D. R. P. Anm. J. 12 275, Kl. 40 a.)**

251. Kalk- und bariumhaltige Zinkerze und Schlacken.

Die in den Zinkerzen enthaltenen Sulfate des Calciums (aus den etwa 5% Kalk des Erzgewichtes bei der Röstung entstehend) und des Bariums (manchmal über 10% $BaSO_4$) können den Reduktionsprozeß bei Gegenwart der stets vorhandenen Kieselsäure dadurch ungünstig beeinflussen, daß sie bei ihrer Zersetzung Wärme verbrauchen und Rückbildung von Zinksulfid bewirken. Dieses bleibt dann in den Destillationsrückständen und kann, um Zinkverluste zu verhüten, nur bei sehr hoher Temperatur zersetzt werden, wodurch eine Erhöhung des Brennstoffverbrauches verursacht wird. Näheres besprechen **E. Prost** und **M. Ubaghs, Bull. Soc. Chim. Belg. 26, 532.**

Die hohe Bedeutung des Bariumsulfates in Hinsicht auf seine Wirkung auf andere Stoffe bei hüttenmännischen Prozessen veranlaßten **W. Mostowitsch** Versuche in dieser Richtung anzustellen. Reines Bariumsulfat bleibt in reiner trockener Luft während 15—30 Minuten bis 1400° erhitzt unverändert, die Spaltung in Oxyd und Schwefelsäureanhydrid bzw. Schwefeldioxyd und Sauerstoff beginnt erst bei 1500° und führt beim Schmelzpunkt des Schwerspates (1580°) zu einem Gemenge von Bariumoxyd und -sulfat. Bei Gegenwart reiner Kieselsäure beginnt die Zersetzung schon bei 1000°, und es entstehen nach der Gleichung



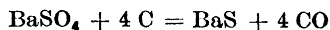
$$n\,BaSO_4 + m\,SiO_2 = n\,BaO \cdot m\,SiO_2 + n\,(SO_2 + O)$$

festbleibende Silicate. Ähnlich verhält sich Eisenoxyd, das sich ebenfalls bei 1000°, wenn auch in schwächerem Maße als Kieselsäure, mit dem Bariumoxyd zu Ferriten vereinigt. Die Reduktion des Bariumsulfates durch Kohle beginnt bei 600° und verläuft dann nach der Gleichung



$$BaSO_4 + 2\,C = BaS + 2\,CO_2\,,$$

während bei 800°, wenn die Reduktion vollendet ist, nach der Gleichung



$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$$

Kohlenoxyd entsteht. Das entstehende Bariumsulfid verliert bei 1200° einen geringen Teil seines Schwefels, ohne jedoch zu sintern und sich zu verändern. Diese Ergebnisse haben besonderen Wert für die Röstung schwerspathaltiger Blende, bei Pyritschmelzen und bei der Verblaseröstung sulfidischer Blei- und Kupfererze. **(Metallurgie 1909, 450.)**

Zur Anreicherung 3—5% Zink enthaltender zinkischer Dolomite röstet man das Material, laugt mit Wasser den Kalk als Milch aus und erhält so nach genügendem Auswaschen des Rückstandes ein Material, das den ursprünglichen Zinkgehalt des Rohproduktes um das 4—5fache übertrifft. **(D. R. P. 46 282.)**

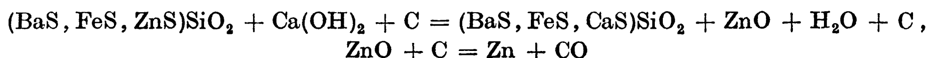
Zur völligen Entfernung des Kalkes aus kalkhaltigen Blenden wäscht man sie mit wässeriger schwefliger Säure. **(Lindt, Metallurgie 6, 747.)**

Zur Anreicherung von gebrannten und mit Wasser abgelöschten kalkhaltigen Erzen behandelt man diese mit einer Zuckerlösung, um den Kalk als Saccharat in Lösung zu bringen, und unterwirft die entstandene Saccharatlösung zur Wiedergewinnung des Zuckers der Einwirkung der beim Brennen der Erze erhaltenen Kohlensäure. Das Verfahren läßt sich besonders zur Anreicherung von kalkhaltigem, zinkarmem Galmei anwenden. **(D. R. P. 160 287.)**

Zur Gewinnung von verhüttungsfähigem Zinkoxyd aus gipshaltigen Niederschlägen geht man z. B. von einer Lauge aus, die im Liter 70 g Zink und 30 g SO_3 enthält, fällt die Lauge mit Kalkmilch bei 20° und erhält einen Niederschlag, der etwa 40% Gips einschließt. Er läßt sich bei Gegenwart von Zinkchlorid durch Erhitzen mit Kochsalzlösung zu unlöslichem, basischem Zinksulfat und löslichem Calciumchlorid umsetzen, wobei um so mehr SO_3 an das Zink geht, je höher erhitzt wird. Daneben ist auch hohe Konzentration der Lösung an Zink und Neutralsalzen und ferner dauerndes Rühren der Suspension von Zinkoxyd, Gips und Lauge erforderlich. Der gipsarme Niederschlag von basischem Zinksulfat wird dann vom basischen Salz befreit und wie üblich auf Zinkoxyd verhüttet. **(D. R. P. 331 637.)**

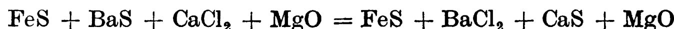
Zur Ausscheidung der den Trennungsprozeß ungünstig beeinflussenden Baryterde aus barythaltigen Zinkerzen, erhitzt man die mit einem die Baryterde aufnehmenden wasserlöslichen Salz vermischte Erzmasse, bis zum Schmelzpunkt des Salzes, wobei die metallhaltigen Bestandteile des Erzes chemisch nicht beeinflußt werden und die Baryterde in feinem Zustande von dem geschmolzenen Salz aufgenommen wird. **(D. R. P. 277 817.)**

Zur Aufarbeitung von zink- und bariumhaltigen Kupferschlacken trennt man diese nach dem spezifischen Gewicht und unterwirft jede der so erhaltenen feingemahlenen Schlackenmehle getrennt mit 50% Magerkohle und 35% Kalkhydrat gemischt im Sinne der Gleichungen



$$(BaS, FeS, ZnS)SiO_2 + Ca(OH)_2 + C = (BaS, FeS, CaS)SiO_2 + ZnO + H_2O + C,$$
$$ZnO + C = Zn + CO$$

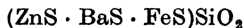
der Destillation. **(D. R. P. 126 452.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens übergießt man die Rückstände mit soviel Magnesiumchloridlauge, daß später beim Rösten nur das Bariumsulfid, nicht aber auch das Schwefeleisen in das Chlorid übergeführt wird, worauf man nach Abtreibung des Schwefelwasserstoffs bei 600—700° röstet und schließlich aus dem Röstgut das Bariumchlorid durch Auslaugen entfernt. Man erhält so nach der Gleichung



$$FeS + BaS + CaCl_2 + MgO = FeS + BaCl_2 + CaS + MgO$$

Laugen mit 20% Bariumchlorid und Rückstände, bestehend aus $FeS \cdot CaS \cdot MgO$, die in Haufen gebracht werden, aus denen man das durch langsame Oxydation entstehende Eisensulfat extrahiert. **(D. R. P. 129 063.)**

Zum Aufschließen zink- und bariumhaltiger Kupferschlacken von der Zusammensetzung



$$(ZnS \cdot BaS \cdot FeS)SiO_2$$

läßt man die Schlacken in geschmolzenem Zustande unter Rühren in Kalkhydrat laugen, wobei nach der Gleichung



$$(ZnS \cdot BaS \cdot FeS)SiO_2 + CaO = (CaS \cdot BaS \cdot FeS)SiO_2 + ZnO$$

das Zink aus seiner Silicatverbindung als Zinkoxyd abgeschieden wird. **(D. R. P. 128 919.)**

Zur Aufarbeitung zink- und bariumhaltiger Kupferschlacken, die das Zink ganz oder zum Teil als Zinkoxyd bei Gegenwart von Barium-, Calcium- und Eisensulfid enthalten, behandelt man das Schlackenmehl mit dem gleichen Gewicht roher Salzsäure und 25% des Gewichtes Wasser und erhält so nach der Gleichung



$$(CaS \cdot BaS \cdot FeS)SiO_2 + 3\,ZnO + 6\,HCl = (CaCl_2 \cdot BaCl_2 \cdot FeCl_2) + 3\,ZnS + SiO_2 + 3\,H_2O$$

das Zink allein als unlösliches Zinksulfid. **(D. R. P. 137 801.)**

Zur vollständigen Aufarbeitung von Zink, Barium und Eisen enthaltenden Schlacken oder Kiesabbränden erhitzt man das gepulverte Gut im Gemenge mit Salzsäure mittels strömenden überhitzten Dampfes in einer eisernen, gegen Wärmeverluste isolierten Retorte auf höchstens 300°, wobei der freiwerdende Schwefel rein abdestilliert und ebenso die aus den Metallchloriden und -chlorüren freiwerdende Salzsäure abgeblasen und wiedergewonnen wird. Wenn die Dämpfe

nicht mehr sauer reagieren, laugt man den Rückstand mit heißem Wasser aus, fällt aus der eisenfreien Lösung das Kupfer mit Zinkblech und trennt das Bariumchlorid von dem Zinnchlorid durch fraktionierte Krystallisation oder Fällung mit Bariumcarbonat oder Bariumhydroxyd. **(D. R. P. 215 020.)**

252. Bleihaltige Mischerze.

Durch einfache Destillation läßt sich aus bleihaltigen Erzen niemals hochgrädiges Zink gewinnen, sondern dieses kann nur durch abermalige Destillation oder durch Elektrolyse aus mindergrädigen Produkten gewonnen werden. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 281.**) Die folgenden Vorschriften sind nur einige charakteristische Beispiele; da jedes Erz neben dem Hauptbestandteil Fremdmetalle enthält, ist jeder Verhüttungsprozeß eine Anzahl von Trennungsoperationen. S. a. die Kap. **[12—16]**, ferner **[183]**, **[201]**, **[285]**.

Ein elektrolytisches Schmelzverfahren bei Gegenwart von Chlor, das bei komplexen Blei- und Zinkerzen Anwendung findet, ist in einem Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1860** beschrieben.

Nach **D. R. P. 18 209** behandelt man die gemischte Zinkblende unmittelbar nach dem Rösten und vor dem Laugen mittels Kochsalzlösung mit mäßig warmer Salzsäure.

Ein Verfahren zur Entzinkung mit Halogensalzen und zur weiteren Verarbeitung sulfidischer Mischerze in einem ununterbrochenen Arbeitsgange, wobei das Zinkchlorid verdampft, während die zurückbleibenden entzinkten Erze durch zugesetzten Brennstoff reduziert werden, ist in **D. R. P. 133 321** beschrieben.

Ein Verfahren zur Verhüttung bleireicher Zinkerze durch Brikettieren mit einer bei der nachfolgenden Abdestillation des Zinks kokenden kohlenstoffhaltigen Masse (vgl. **D. R. P. 122 663**) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Erze zwecks Vermeidung einer Röstung vor dem Brikettieren mit einem den Schwefel abspaltenden und bindenden Stoff vermischt werden. **(D. R. P. 133 688.)**

Zur Abkürzung der Röstzeit für zinkhaltige sulfidische Mischerze setzt man, zugleich auch zur Verhinderung der Verflüchtigung des Bleies, auf 15—30 Tl. Zinkmetall dieselbe Menge Bleisulfat zu und röstet bei 500—800° bezw. fügt noch Kalk bei und röstet dann bei 950—1500°, um das Zink mit einem Teil des Bleies zu verflüchtigen. **(D. R. P. 133 805.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens leitet man zwecks Umwandlung des Bleioxydes in wiederverwendbares Bleisulfat die sich verflüchtigenden Metalloxyde mit der abziehenden schwefligen Säure in eine Bleikammer, so daß ein Kreislaufprozeß entsteht. **(D. R. P. 135 181.)**

Zur Gewinnung von Zink und Blei u. dgl. aus Schwefelerzen löst man diese, ehe man die Metalle mit Eisen oder Kupfer ausfällt, in einer Schmelze, die aus Kalk oder gebranntem Dolomit und Eisenoxyden zusammengesetzt ist. Fällt man nun durch Eisenzusatz, so verdampft das Zink mit einer beträchtigen Menge Blei und man erhält einen stark bleihaltigen Zinkniederschlag, der wie üblich verarbeitet wird. **(D. R. P. 195 793.)**

Zur Gewinnung von Blei, Zink und anderen zu Schwefel geringere Verwandtschaft als Kupfer besitzenden Metallen erhitzt man die mit Flußmitteln versetzten Sulfide mit der zur Entschwefelung eben hinreichenden Menge metallischen Kupfers auf eine Temperatur, bei der sich Schwefelkupfer bildet und die anderen Metalle frei werden. **(D. R. P. 154 695.)**

Zur Abscheidung von Zink und Blei aus komplexen sulfidischen Erzen benützt man granuliertes Kupfer, das nach den Gleichungen



$$PbS + 2\,Cu = Cu_2S + Pb; \qquad ZnS + 2\,Cu = Cu_2S + Zn$$

auf Bleiglanz bei 800°, auf Zinkblende bei 1100° entschwefelnd wirkt. Das stürmisch wegkochende Zink wird dann in einer geeigneten Vorlage kondensiert, wobei man das auf dem Boden des Tiegels angesammelte Blei (bei Verarbeitung komplexer Sulfiderze) durch Abkühlung gegen Verdampfung schützt. Das gebildete Kupfersulfid wird gebessemert. **(A. P. 807 271.)**

Zur Gewinnung von Zink aus armen Erzen oder zinkhaltigem Blei setzt man dem geschmolzenen Material eine Legierung aus 94% Blei und etwa 5% Kupfer zu, wie man sie durch Reduktion eines radiumhaltigen Mischerzes mit Eisen in einer Zinkofenmuffel gewinnt, und erreicht so, daß die Legierung etwa 10% ihres Gewichtes Zink an sich zieht, wodurch ein Schaum entsteht, der der Destillation auf reines Zink unterworfen werden kann. Nach der Vermutung des Erfinders spielen kleine Radiummengen bei der Reaktion eine bedeutende Rolle. **(D. R. P. 207 019.)**

Ein Verfahren zur Verarbeitung zinkhaltiger Mischerze durch Destillation unter Zusatz von etwa 13% Eisen und die folgende Trennung der dadurch magnetisch gewordenen anderen Metalle auf magnetischem Wege ist in **D. R. P. 155 750** beschrieben.

Zur Verarbeitung gemischter Blei-Zinksulfide bei gleichzeitiger Gewinnung von metallischem Blei und Zinkoxyd durch Reduktion der oxydischen Erze mit Eisen erhitzt man das Gemisch von Erz, Eisenoxyd und Kohlenstoff in einem gasbeheizten Flammofen auf einer flüssigen Schlackenschicht auf 1200° **(D. R. P. 232 097 und 240 365.)**

Zum elektrischen Verschmelzen von sulfidischen Zinkbleierzen mit 30% Zink und 10% Blei mischt man das geröstete Erz mit Flußmitteln wie Kalk und Eisen in solchen Mengen, daß beim Verschmelzen zwischen 1000 und 1100°, das sind die Verdampfungstemperaturen von Zink und Blei, eine Schlacke gebildet wird, die 30% Kalk, 30% Eisenoxyd und 40% Kieselsäure enthält. Das Erz-Flußmittelgemenge wird zunächst in Gegenwart der nötigen Kohlenmenge vor-

gewärmt, worauf man es auf einem auf geschmolzenem Blei schwimmenden Schlackenbad in einem geschlossenen, besonders konstruierten elektrischen Ofen verschmilzt. **(A. P. 931 133.)**

Zur Gewinnung von Zink und Blei aus schwefelzinkreichem Bleiglanz behandelt man das unter Anwendung von Flußmitteln geschmolzene Erz mit metallischem Zink oder mit Kohle gemischt, mit Zinkoxyd oder mit dem vorgerösteten und daher Zinkoxyd enthaltenden Erz selbst, ebenfalls bei Gegenwart eines Reduktionsmittels. Ein Zusatz von 2—4% Kochsalz erhöht die Schmelzfähigkeit der sulfidischen Erze. **(D. R. P. 203 518.)**

Ein Röstverfahren von Blei- und Zinkerzen in mehrmaliger Aufeinanderfolge zuerst in einem geschlossenen Ofen und dann unter Luftzutritt ist in **D. R. P. 106 050** beschrieben.

Zur Beseitigung des Bleies aus bleioxydhaltigen Zinkdämpfen läßt man diese durch bis zur Weißglut erhitzte Kohlen streichen, wobei die Bleioxyde zu Blei reduziert zurückbleiben, während das Zink abzieht und rein gewonnen wird. **(D. R. P. 137 005.)**

Zur Herstellung von Zinkoxyd bläst man durch das auf einem Rost befindliche Erz-Koksgemenge heißen Wind, so daß sich das Blei verflüchtigt und mit überschüssigem Schwefel im Sackraum aufgefangen wird, worauf man es durch Brennen vom Schwefelüberschuß befreit. Es wird dann zusammen mit Zinkabfällen und Koks in einem Kupolofen abermals verdampft und bildet in Säcken aufgefangen das feine sublimierte weiße Bleiweiß des Handels. Nach einem in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1047** erwähnten Verfahren kann man auf ähnlichem Wege aus komplexen Zinkbleierzen ebenso basisches Bleisulfat und Zinkoxyd gewinnen.

Nach **A. P. 1 396 740** erhitzt man die Blei-Zinksulfiderze mit einer der Gesamtsulfidmenge äquivalenten Menge eines Metallchlorides in einem geschlossenen kontinuierlich arbeitenden Ofen und laugt aus der Masse das entstandene Bleichlorid aus.

253. Andere Metalle (Silber, Kupfer) enthaltende Zinkerze. Entkieselung und Enteisenung der Blende.

Über die Trennung der bei der Zinkentsilberung abfallenden Oxyde des Bleies, Zinks und Antimons siehe **G. Kroupa, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 62, 753.**

Zur Entfernung von Zink aus Bleisilberlegierungen preßt man Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe oder Stickstoff oder Gemische dieser Gase in die flüssige Schmelze, bis diese nach Austreibung des gesamten Zinks als Staub bzw. Zinkoxyd völlig frei von diesem Metall ist. Das Blei bleibt bei der Behandlung unverändert. **(D. R. P. 45 195.)**

Zur Verarbeitung von Blende mischt man sie mit Bleiglätte, erhitzt unter Luftabschluß, so daß sich das silberhaltige Blei abscheidet, und erhitzt den verbleibenden Rückstand weiter mit Hochofenschlacke oder einem anderen Flußmittel, während man gleichzeitig Luft oder Dampf durchbläst, um das Zinkoxyd zur Abscheidung zu bringen. Das Blei wird vom Boden des Schmelzgefäßes abgestochen, das Zinkoxyd von der Oberfläche des Schmelztiegels von Zeit zu Zeit entfernt. Der nunmehr verbleibende, zum größten Teil aus Bleioxyd bestehende Rückstand wird so lange mit frischem Erz versetzt, bis nach Reduktion eines Teiles des Bleioxydes mit Kohle und Abstechen des erhaltenen Bleies eine vorwiegend aus Bleioxyd und Zinkoxyd bestehende Masse erhalten wird, die durch Zuführung von Kohle reduziert das Blei abgibt und Zinkoxyd hinterläßt. **(D. R. P. 82 099.)**

Nach einem anderen Verfahren destilliert man das Zink aus den oxydischen oder gerösteten sulfidischen Zinkerzen zuerst aus basisch gefütterter Retorte ab und verarbeitet die Rückstände dann erst auf die noch vorhandenen Begleit-(Edel-)Metalle. **(D. R. P. 122 207.)**

Ein Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen unter Verschlakkung des Zinkgehaltes ist dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Reduktion nur soviel Kohlenstoff beigibt, als zur Reduktion des Bleies und Silbers nötig ist, während das Zink in die Schlacke geht, abdestilliert, verdichtet und der Beschickung von Zeit zu Zeit wieder zugesetzt wird. **(D. R. P. 151 021.)**

Zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen arbeitet man unter Zusatz von nur so viel Kohle als zur Reduktion des Blei- und Silbergehaltes zum Metall nötig ist, in einem luftdicht abgeschlossenen elektrischen Ofen, so daß bei Vermeidung jedes Kohlenüberschusses alles Zink in die Schlacke geht. **(D. R. P. 169 208.)**

Das Prinzip des Deweyschen Zinkgewinnungsverfahrens aus Erzen mit 15% Zink (neben Gold, Silber und Blei) besteht darin, daß man das Schwefelzink durch Röstung in Zinksulfat verwandelt, dieses aus dem Röstgut auslaugt, die erhaltene Zinklösung zur Trockne dampft und den Abdampfrückstand auf Zinkweiß und reines Zink weiterverarbeitet. Man vermag so Gold, Silber und Blei bis zu 95% auszubringen, beim Zink und Kupfer ist die Ausbeute allerdings geringer. **(G. Kroupa, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1905, 669.)**

Zur Zinkgewinnung aus kupferhaltigen, sulfidischen Zinkerzen setzt man dem zu verblasenden Material nur so geringe Mengen von Alkali- oder Erdalkalichloride enthaltenden Flußmitteln zu (Kochsalz, Calciumfluorid, Calciumchlorid), also etwa nur 3—6%, daß das Zink in metallischer Form oder als Zinkoxyd oder Zinkweiß gewonnen wird. **(D. R. P. 212 897.)**

Zur Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt aus schwefelhaltigen Erzen schmilzt man das Erz nach evtl. Zusatz von Eisen-, Calcium-, Aluminiumoxyd oder anderen sich mit dem Schwefelmetall in der Wärme unter Bildung von Metalloxyd umsetzenden Oxyden und unter

weiterem Zusatz von Kohle zwecks Reduktion des entstandenen Metalloxydes im elektrischen Ofen nieder, wobei man das Zink in Dampfform abtreibt, während die anderen Metalle bei geeigneter Regelung der Temperatur noch flüssig bleiben. **(D. R. P. 132 205.)**

Die Ursache, daß das Zink aus eisenreichen Blenden schwerer auszubringen ist als aus eisenarmen Galmei liegt an der Bildung der schwerer als Zinkoxyd reduzierbaren, beim Abrösten eisenreicher Blenden aus den Oxyden entstehenden Verbindung Fe_2ZnO_4. **(Lindt, Metallurgie 6, 747 bzw. 745.)**

Die Verhüttung gemischter Erze mit einem Gehalt von 40% Zink, 8% Blei, 2% Kupfer und 12% Eisenoxyd (Rest Kalk, Tonerde, Kieselerde) im Johnstonschen elektrischen Ofen ist in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 61, 667** beschrieben.

Zur Abscheidung des in der Zinkblende als Schwefelkies vorhandenen Eisens unterwirft man das Erz bei Gegenwart von Feuchtigkeit unter gleichzeitiger Erwärmung mit Feuergasen auf 50—300°, der Oxydation, laugt den allein oxydierten und so in Wasser löslich gewordenen Schwefelkies aus und entfernt die Lauge von der unveränderten Zinkblende. Man arbeitet am besten im Freien durch Aufhäufung der Zinkblende und Zufuhr der Feuergase durch in die Haufen eingelegte Kanäle. **(D. R. P. 149 161.)**

Ein Verfahren zur Verhüttung von Eisen, Zink, Blei usw. enthaltenden Erzen nach Überführung ihrer Metallverbindungen in Metalloxyde durch Röstung und nach der Reduktion der Eisenoxyde zu Eisenschwamm ist durch den starken Eisenreichtum der Beschickung gekennzeichnet, so daß das geschmolzene Eisen den Sauerstoff der anderen Oxyde aufnimmt oder auf überschüssigen Schmelzkoks überträgt. **(D. R. P. 196 284.)**

Bei der Einwirkung von Kohle und Silicium auf Zinkblende entsteht bei hohen Temperaturen ein aus Zinksulfid und Silicium erhaltenes, nicht reduzierbares Reaktionsprodukt der ungefähren Formel ZnSSi, jedenfalls einer Molekularverbindung des Sulfids mit Silicium. **(W. Fränkel, Metallurgie 1909, 682.)**

Bei Verarbeitung kieselsäurehaltiger Zinkerze erhitzt man das mit Kohle gemischte Silicat im elektrischen Ofen unter gleichzeitiger Abscheidung des Zinks bis zur Bildung von Siliciumcarbid. **(D. R. P. 128 535.)**

Zur Entfernung der gelatinösen Kieselsäure aus Zinkerzen oder Konzentraten, die z. B. 8% Blei, 20% Eisen und 6% Unlösliches mit 4,5% Kieselsäure und 1,5% Tonerde enthalten, röstet man das Gut zwecks Überführung der Sulfide in Oxyde und Sulfate, laugt das Röstprodukt mit 8—9proz. Schwefelsäure aus, neutralisiert die Lauge mit dem Röstprodukt unter Zusatz von etwas Kalkstein und Zinkstaub und fällt dadurch die ganze Kieselsäure aus. Die filtrierte Lösung wird durch Zinkstaub von etwas Kupfer und Cadmium befreit und als 8proz. neutrale Flüssigkeit elektrolysiert. Die Aufarbeitung des noch Zink enthaltenden Filterkuchens ist in der Schrift beschrieben. **(A. P. 1 281 031—032.)** — S. a. [265.]

254. Direkte Zinkoxydgewinnung (Trocken- und Naßverfahren). Zinkoxydverdichtung.

Die Trockenverfahren der direkten Zinkoxydgewinnung beruhen auf der Möglichkeit das Oxyd bei 1370—1400° völlig zu verdampfen.

Über die Herstellung von Zinkoxyd aus einem 16—18% Zink und etwa 0,1% Blei enthaltendem Erz bei einer Ausbeute von 95—96% ZnO und 1—1,5% Pb siehe **Metallurg. Chem. Eng. 13, 631.**

Zur elektrothermischen Gewinnung von Zinkoxyd erhitzt man Erze und Hüttenerzeugnisse, die das Zink nach evtl. vorhergegangener Röstung als Oxyd, Carbonat oder Silicat enthalten, ohne Zusatz reduzierender Stoffe im elektrischen Ofen. **(D. R. P. 162 762.)**

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Zinkoxyd durch Verhüttung von Galmei oder Abfällen von verzinktem Blech im elektrischen Ofen ist in **D. R. P. 208 451** beschrieben.

Verfahren und Vorrichtungen zur Gewinnung von Zinkoxyd sind durch Einschmelzen des zu entzinkenden Materiales in einem besonderen Herdraum und folgende Einführung in einen zweiten der Reduktion dienenden Herdraum gekennzeichnet, in dem das Material unter Zusatz von Kohle oder Reaktionsmitteln, z. B. basischen Körpern, wie Kalk oder Kalkstein, entsprechend dem Verfahren des **D. R. P. 261 307** [270], entzinkt wird. **(D. R. P. 250 414 und D. R. P. Anm. Sch. 37 752, Kl. 40a.)**

Zur Abtrennung von Zink und anderen bei erhöhter Temperatur durch Wasserdampf oxydierbaren Metallen aus Erzen verbrennt man das Zink durch Überleiten von überhitztem Wasserdampf und einem reduzierenden Gas (Kohlenwasserstoff) über das Erz zu Oxyd und entfernt dieses durch Sublimation. Das Erz, dem man vorher den Schwefel evtl. vorhandener Sulfide mit überhitztem Dampf und Luft entzieht, wird dann durch Schmelzen mit einem Reduktionsmittel zur Gewinnung zinkfreien Metalles reduziert. **(D. R. P. 275 503.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Zinkoxyd durch Schmelzen von zinkhaltigen Stoffen, die sich auf einer durchlässigen, die Abgabe von Zink herbeiführenden oder begünstigenden Schicht aus Kohlenstoff, Kalk oder Eisen befinden, mit von oben nach unten hindurchgehenden Feuergasen. ist in **D. R. P. 274 696** beschrieben.

Zur Abscheidung von Zinkoxyd aus Zinkoxyd und SO_2 enthaltenden Gasen wäscht man sie mit Erdöl, Teeröl, pflanzlichen oder anderen Ölen, in denen sich, zum Unterschied von wässeriger Seifenlösung, etwa gebildetes schwefelsaures Zink nicht löst. In der letzteren löst sich dagegen schweflige Säure und es resultiert eine Flüssigkeit, die lösend auf das Zinkoxyd einwirkt. Man braucht dann den entstehenden Zinkoxydschlamm nur durch Pressen von dem anhaftenden Öl zu befreien. **(D. R. P. 225 950.)**

Zur Verminderung der Transportkosten (z. B. in Mexiko) bzw. zur Erzielung von Brennstoffersparnis bei der weiteren Verarbeitung des Erzes (Deutschland und Belgien) wandelt man das natürliche Zinkcarbonat durch Erhitzen auf eine Temperatur, bei der die Kohlensäure entweicht, ohne daß sich Zink verflüchtigt (im Laboratorium 2 Stunden auf 920°) in Zinkoxyd um. In **Metallurg. Chem. Eng. 14, 81** beschreibt **W. P. Simpson** des Näheren die praktische Durchführung des Prozesses, besonders die richtige Zerkleinerung des Erzes und die Art der anzuwendenden Öfen.

Zur Herstellung von Zinkoxyd führt man arme, das Zink als Sulfat oder Sulfid enthaltende Erze völlig in schwefelsaure Salze über, laugt diese aus und fällt das Zink mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat als Oxyd bzw. Carbonat aus **(D. R. P. 21 987)** oder man setzt dem Sulfat feingepulvertes Zinkoxyd zu bzw. bereitet aus beiden einen wässerigen Brei, der getrocknet wird, worauf man die Stücke calciniert. Auf diese Weise wird im normalen Glühbetrieb ohne Nachteil für die Öfen das Schwefeldioxyd völlig abgespalten, aufgefangen und weiterverwertet, während der schwefelfreie Glührückstand allen Zwecken dienen kann, für die Zinkoxyd verwendet wird. **(D. R. P. 240 451.)**

Zur Gewinnung von reinem Zinkoxyd aus unreinem Oxyd oder Carbonat oder zinkhaltigen Rückständen im Kreislauf löst man die Stoffe in Salzsäure, fällt das Blei durch Magnesiumsulfat, die anderen Metalle durch kohlensauren Kalk und schließlich das Zink mittels Magnesia oder kohlensaurer Magnesia aus. Die verbleibende Chlormagnesiumlösung wird wie üblich auf Salzsäure und Magnesiumoxyd verarbeitet, von denen die erstere zum Lösen neuer Mengen der zinkhaltigen Stoffe, die gewonnene Magnesia zum Fällen des Zinks benützt wird. **(D. R. P. 275 703.)**

Zur Vorbereitung von Zinkoxyd für die Verhüttung und für den Transport erhitzt man das z. B. aus der Flugstaubkammer kommende lose Zinkoxyd in einem Muffel- oder Flammofen etwa 2—3 Stunden bis zur Frittung auf etwa 1000°. **(D. R. P. 214 912.)**

Zur Umwandlung von lockerem Zinkoxyd in ein dichtes, zur Verhüttung geeignetes Material behandelt man das lockere Produkt zwecks Bildung von Zinkoxychlorid mit Zinkchlorid und erhitzt jenes zur Austreibung des Chlorides. Praktisch verfährt man in der Weise, daß man das Zinkoxyd mit Kohle und Zinkchloridlösung brikettiert und nun auf eine Temperatur erhitzt, bei der das Zinkchlorid ausgetrieben wird, ohne daß sich das kohlenstoffhaltige Material zersetzt. **(D. R. P. 243 612.)**

Zur Vorbereitung von geblasenem Zinkoxyd für die nachfolgende Reduktion in Retorten durch Brikettieren mischt man es mit einer geringen Menge von Soda oder Ätznatron und ebenfalls geringen Mengen organischer oder anorganischer, fiberförmiger Materialien, während des Brikettierens und erhitzt auf etwa 600—700°. Die Masse schrumpft dabei etwa auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens zusammen und ist in der Struktur so verändert, daß sie mit Kohle bituminöser Art, Pech oder Melasserückständen leicht brikettiert und dann dem Destillationsprozeß ohne merkliche Zersetzung unterworfen werden kann. **(D. R. P. 273 363.)**

Zur Vorbehandlung von fein zerteiltem Zinkoxyd erhitzt man das mit Wasser angerührte Oxyd unter knetender Bewegung, so daß es zu kugligen Teilchen von Hirsekorn- bis Erbsengröße verdichtet wird, wodurch sich verschiedene Vorteile des Wärmedurchganges, der Wärmeleitungsfähigkeit, des Widerstandes usw. ergeben. **(D. R. P. 278 061.)**

255. Zinkmetallgewinnung. Reduktion mit Kohle, Destillation.

Über Zinkdestilliergefäße berichtet **F. Juretzka in Tonind.-Ztg. 37, 77.**

Durch Reduktion des Zinkoxydes bzw. der Erze mit Kohle bei 1100°, also weit über dem Schmelzpunkt des Metalles (918°), aus geschlossenen Retorten gewinnt man bei gleichzeitiger Destillation des Zinks das Metall, das sich, falls die Dämpfe nicht zu stark gashaltig sind, in 420 bis 500° heißen Vorlagen kondensiert. Bei niedrigerer Temperatur erhält man Zinkstaub, das ist ein Gemenge von metallischem Zink, Zinkoxyd, Blei und Cadmium. Der Staub läßt sich nicht zum Metall umschmelzen, sondern muß in die Retorten zurückgehen.

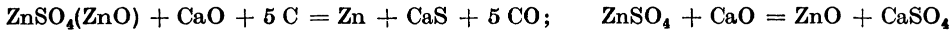
Ein Verfahren zur Verwertung der beim Zinkdestillationsprozeß entstehenden Räumaschen durch Verblasen mit Luft zwecks Nutzung der in ihnen enthaltenen Wärme ist in **D. R. P. 321 526** beschrieben.

Zur Reduktion von Zinkstaub und zu dessen Überführung in regulinische Metallform mischt man ihn mit feingemahlenem Harz und erhitzt das Gemenge in einem mit Abzug versehenen Schmelztiegel aus feuerfestem Ton auf Dunkelrotglut. **(D. R. P. 87 844.)**

Zur Zinkgewinnung destilliert man ein Gemenge von 1000 Tl. Zinkerz und 100 Tl. Kohle unter Zusatz von 150 Tl. Soda und erzielt so nicht nur eine Ersparnis von 250—300% Kohle, sondern zugleich eine schnellere Destillation des Metalles. Zinkarme Erze werden zunächst nach

ihrer Brikettierung mit Soda und Kohle auf Zinkrauch verarbeitet, den man dann mit wenig Soda und Kohle, wie beschrieben, aus der Retorte destilliert. **(D. R. P. 121 801.)**

Zur Ausführung der Zinkdestillation unter gleichzeitiger Gewinnung von Erdalkalisulfiden erhitzt man ein Gemenge von an Kalk, Baryt oder Strontian reichen Galmeierzen im Gemenge mit Zinksulfat, wobei Zinkoxyd und Calciumsulfat entstehen, die man unter Zusatz von Kohle der Destillation unterwirft. Man erhält so nach den Gleichungen



$$ZnSO_4(ZnO) + CaO + 5\,C = Zn + CaS + 5\,CO; \qquad ZnSO_4 + CaO = ZnO + CaSO_4$$

metallisches Zink und Calciumsulfid. **(D. R. P. 137 004.)**

Ein Verfahren zum Entzinken von Erzen, komplexen Bleizinkerzen, Flugstaub oder Räumaschen, die man durch geeignete Zuschläge am völligen Schmelzen verhindert, ist durch anfänglich niedrige, eine stärkere Entzinkung nicht herbeiführende Temperatur und durch große Hitze in einer zweiten Periode gekennzeichnet, in der die Entzinkung von oben nach unten stattfindet, das ist in der Richtung, in der auch Gase die Beschickung durchströmen. **(D. R. P. 278 154.)**

Zur Verhütung der Sulfidisation der Zinkdämpfe bei der elektrischen Reduktion der Erze versetzt man das calcinierte Erz mit solchen Zuschlägen, daß ein Röstprodukt erhalten wird, das neben 30% Zink 3% Schwefel und bestimmte Mengen Blei, Kupfer, Eisen, Kieselsäure, Kalk und Magnesia enthält. Dieses Produkt erhitzt man mit 15—20% Kohle soweit, daß die Sulfate des Bleies und Bariums, ferner Eisen- und Kupferoxyd, nicht aber Zinkoxyd reduziert werden. Noch heiß bringt man das Reduktionsprodukt nun, ohne es der Luft auszusetzen, in den elektrischen Ofen, in dem das Zinkoxyd durch Kohlenstoff und metallisches Eisen, das Zinksulfid durch Eisen und Kupfer in metallisches Zink umgewandelt werden, wobei die vorhandenen Sulfide des Bleies, Bariums und Calciums ihren Schwefel ebenfalls an metallisches Eisen und Kupfer abgeben. Auf diese Weise werden die Zinkdämpfe nicht geschwefelt und lassen sich leicht zu flüssigem Zink kondensieren. **(A. P. 1 150 271.)**

Zur Hintanhaltung der Zinkstaubbildung wärmt man das Gemisch von Erz und Kohle auf höchstens 600° vor, so daß die Reduktion des Erzes noch nicht erfolgen kann, oder unterwirft, um die Reduktion zu beschleunigen und die wirtschaftlichen Vorteile der höheren Temperatur zu gewinnen, die getrennten Bestandteile Temperaturen über 600°. **(D. R. P. Anm. R. 31 550, Kl. 40 a.)**

Zur Verarbeitung von sehr armen Blei oder Zink oder beide Metalle enthaltenden Erzen oder Schlacken verschmilzt man sie im Gemenge mit Brennstoff kontinuierlich in einem Drehofen besonderer Konstruktion. **(D. R. P. 252 195.)**

Vgl.: Herstellung von Zink aus brikettierten ,armen, feinpulverigen Materialien im Schachtofen, in den man den erforderlichen Brennstoff mit dem Gebläsewind einführt. **(D. R. P. 285 866.)**

Zur Zinkgewinnung brikettiert man ein über den Schmelzpunkt des Bindemittels erhitztes Gemenge von calciniertem Erz- mit Kokspulver, Pech und Teer unter hohem Druck und erhitzt die Formlinge unter Luftabschluß bis zur Verkokung des Bindemittels. Diese Briketts, die die Erzteilchen in Koks eingebettet enthalten, bleiben während der Durchführung des Prozesses in Form. **(A. P. 1 193 680.)** Vgl. **D. R. P. Anm. T. 18 654, Kl. 40 a.**

Ein elektrischer Zinkschmelzprozeß mit Verwendung von Briketts aus 50—60% des calcinierten Erzes, 30—40% Koksklein und 10—20% zerkleinertem Hartpech ist in **A. P. 1 213 280** beschrieben.

Bei der Herstellung von zur Verhüttung dienenden Zinkerzbriketts setzt man als Bindemittel Gips allein oder zusammen mit Pech oder Zellpech zu. Besonders letzteres wird durch den Gipszusatz weniger hygroskopisch und man gewinnt wetterbeständige Erzbriketts, die bei der Verhüttung wenig schädliche Dämpfe bilden. **(D. R. P. 319 813.)**

Ein Verfahren zur Ausscheidung von zur Wiederoxydation bestimmten Metalldämpfen aus Erzen oder Hüttenerzeugnissen, besonders aus Zinkerz, ist durch die bestimmte Menge der zugesetzten Kohle, die Größe der Erzteilchen und die Verbrennungsart des Erzkohlegemenges gekennzeichnet. **(D. R. P. 196 065.)**

Vgl.: Verfahren zur Entzinkung von zinkhaltigem Gut unter Wiederoxydation der reduzierten Zinkdämpfe im stetigen Betriebe. **(D. R. P. 218 409.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Zink durch Destillation mit Hilfe wärmeaufspeichernder Stoffe (Kohle), die auf eine Temperatur über die Reduktionstemperatur des Zinks erhitzt, ohne zu schmelzen, ihre Wärme an das ebenfalls vorgewärmte Zinkerz, dem genügend Reduktionskohle beigemischt ist, abgeben, ist in **D. R. P. 245 681** beschrieben.

Über die Gewinnung des Zinks aus zinkhaltigen Eisenerzen im Hochofen, in deren Abgasen das Zink mitgerissen wird, siehe **D. R. P. 330 396.**

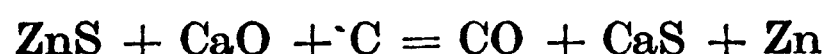
256. Elektrothermische Methoden. — Reduktion mit anderen Mitteln.

Die verschiedenen elektrothermischen Zinkgewinnungsverfahren bespricht **H. Nathusius in Metall u. Erz 1918, 87 u. 108.** Unter den Methoden eignen sich das Johnson - Verfahren und jenes von De Laval für die Ausführung im großen nicht, außerdem scheiden alle Ofenkonstruktionen aus, die auf der Verwendung des elektrischen Lichtbogens beruhen, da dessen übermäßig hohe Temperatur in sehr stürmisch verlaufender Reaktion nur zum Zinkoxyd führt, das unter dem herrschenden Überdruck nicht zu Zink reduziert werden kann. Auch die Reduktion mit

Kohlenoxyd führt zu mit großen Mengen Kohlensäure verdünnten Zinkdämpfen, wodurch die Zinkstaubbildung befördert und die Kondensation der Dämpfe verhindert wird.

Nach **D. R. P. 148 439** führt man ein befeuchtetes Gemisch von Zinkerz, Eisenerz, Kalk und Kohle ununterbrochen in einen elektrischen Strahlungsofen ein, in dem das Material eine der strahlenden Wärme ausgesetzte Böschung bildet, von der die leichtflüchtigen Metalle verdampfen, während die übrigen Bestandteile an ihr abfließen. Nach dem Zusatzpatent kann man auch andere Metalle (Blei, Gold, Silber) durch Verdampfung an der Oberfläche gewinnen und ableiten, während die verschlackenden Teile an der ursprünglich aufgeschichteten Erzböschung abfließen. **(D. R. P. 162 535.)** Vgl. auch **D. R. P. 157 603**: Elektrische Strahlungsöfen.

Über die Vorteile der Herstellung von Zink und Zinkweiß im elektrischen statt im gewöhnlichen Muffelofen findet sich eine Abhandlung in **Farbenztg. 18, 1059,** woselbst auch die Gewinnung des Zinks und des Zinkweißes aus Zinkblende beschrieben ist. Man arbeitet, um zu einem eisenfreien Produkt zu kommen, in der Weise, daß man nach der Gleichung



$$ZnS + CaO + C = CO + CaS + Zn$$

Kalk und Kohle auf geschmolzene Zinkblende einwirken läßt, worauf man die Zinkdämpfe in einem Verbrennungsapparat zu Zinkoxyd verbrennt.

Zur Gewinnung von Zink im elektrischen Ofen beschickt man diesen lediglich mit künstlich durch Verbrennung von Zink erhaltenem lockerem Zinkoxyd und Kohle in aufeinanderfolgenden Schichten, wobei man das Zinkoxyd vorher soweit erhitzt, daß die in Dampf umwandelbaren Stoffe ausgetrieben werden, ohne daß sich das Oxyd verdichtet. Im elektrischen Widerstandsofen wird dann die Reduktion des Oxydes zum Metall bewirkt. **(D. R. P. 295 419.)**

Oder man brikettiert fein zerteiltes und calciniertes Zinkerz mit Kokspulver und Pech, entfernt die flüchtigen Bestandteile durch Erhitzen und bringt die Preßlinge als zusammenhängenden Widerstand zwischen die Elektroden eines geschlossenen elektrischen Ofens. Beim Durchleiten des Stromes destilliert das Zink ab. **(Norw. P. 31 307.)**

Über das elektrische Verschmelzen von Zinkerzen und die Reduktion nach der Gleichung



$$ZnO + CO = Zn + CO_2 \quad \text{und} \quad CO_2 + C = 2\,CO$$

und die Schwierigkeiten, die sich bei dieser Art der Zinkerzaufarbeitung ergeben, siehe die Referate über Arbeiten von **Louvrier, Johnson** und **Ingalls** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 250.**

Über die Umsetzungen, die beim elektrischen Schmelzen von Zink vor sich gehen (ungeröstete Zinkblende, Kalk und Kohle), siehe **A. P. 742 830.**

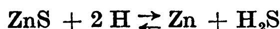
Ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Zink aus Zinkerzen ist ferner in **Norw. P. 32 301** beschrieben.

Zur Gewinnung von Eisen und Zink aus Erzen oder Kiesabbränden behandelt man das geschmolzene Material im elektrischen Ofen mit Kohlenoxyd oder Generatorgas und destilliert das reine Zink ab. Es empfiehlt sich die Ausgangsmaterialien vorher mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen zu behandeln. **(D. R. P. 189 813.)**

Vgl.: Verfahren der Gewinnung von Zink durch Einleiten heißer reduzierender Gase (CO und N) in das Gemisch von Erz und Kohle. **(D. R. P. 289 314.)**

Über die Gewinnung des Zinks im Hochofen mit Hilfe von Wassergas, wobei bei einem im kleinen Maßstab durchgeführten Versuch nicht Zinkstaub, sondern flüssiges Metall gewonnen wurde, siehe **O. Nagel, Chem.-Ztg. 36, 621.**

Zur Gewinnung von Zink oder Zinkstaub aus Zinkblende oder anderem schwefelhaltigen Material erhitzt man das Gut im Wasserstoffstrom und zerstört oder entfernt den Schwefelwasserstoff oder Schwefel ehe er bei der Abkühlung schwefelnd auf die Zinkdämpfe einwirken könnte. Man bindet den aus der vor der Behandlung mit Wasserstoff evtl. vorgeglühten, schwefelzinkhaltigen Masse abgeschiedenen Schwefel durch Kalk allein oder im Gemenge mit Kohle und erhält so reines Zink, während das einfache Erhitzen im Wasserstoffstrom wegen der Umkehrbarkeit der Reaktion



$$ZnS + 2\,H \rightleftarrows Zn + H_2S$$

nicht zum Ziele führt, sondern lediglich eine Sublimation des Zinksulfides bewirkt. **(D. R. P. 244 893.)**

Zur Gewinnung von Rohzink aus zinkhaltigen Materialien ersetzt man die zur Reduktion nötige Kohle teilweise (zum geringeren Teil) durch Carbide der Erdalkalien und vermag so die zur vollständigen Zinkreduktion nötige Temperatur, unter Abkürzung der Reduktionsperiode, der Destillationsperiode des Zinks zu nähern und das Metall vollständig aus der Beschickung abzudestillieren, während es bisher mit Verwendung von Kohle allein nötig war, gegen Ende der Reduktionsperiode auf Temperaturen zu erhitzen, die die Destillationstemperatur des Zinks (900—950°) erheblich übersteigen. Dabei ergaben sich trotz der zwischen 12 und 24 Stunden betragenden Produktionsdauer Verluste von mindestens 5% Zink, die in der Beschickung zurückblieben. **(D. R. P. 242 842.)**

Auch nach **D. R. P. 272 537** reduziert man mit Carbid, jedoch auf elektrothermischem Wege, und kann dann, was bisher nicht möglich war, wegen der nur niedrigen Reduktionswärme die Destillation in großen Muffeln ausführen, wie sie sonst in der Leuchtgasfabrikation Verwendung finden.

Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des aluminothermischen Zinkgewinnungsverfahrens verarbeitet man das möglichst reine Zinkoxyd im Gemisch mit Zinkstaub und Aluminium unter gleichzeitiger Regelung der Reaktionsgeschwindigkeit und Ausnutzung der überschüssigen Wärme des Umsetzungsvorganges, so daß als wertvolles Nebenprodukt die Tonerde als Korund erhalten wird. **(D. R. P. 319 814.)**

257. Schmelzflußfällung, Metall- und Schlackenbäder.

Die Abscheidung von Metallen aus ihren Schwefelverbindungen, also z. B. des Zinks aus Schwefelzinkerz mit flüssigem Eisen, das die Gase beseitigt, die die Oxydation des Metalles herbeiführen können, ist in **D. R. P. 92 243** beschrieben.

Die Ausscheidung von Zink aus Zinkschaum mit geschmolzenem Eisen ist in **D. R. P. 53 277** beschrieben.

Zur Gewinnung von Zink bringt man auf die Oberfläche einer bestimmten Menge im Schmelzraum des elektrischen Induktionsofens geschmolzenen Gußeisens ein Gemenge von Zinkerz mit Kohle, dem man, wenn Zinkblende verarbeitet wird, noch Kalk zusetzt. Der Ofen wird dann abgeschlossen und man erhitzt bei Anwesenheit von Luft auf 1600°, so daß das Zink frei wird, sich in Dampfform abscheidet und beliebig kondensiert werden kann. **(D. R. P. 208 085.)**

Eine Vorrichtung zur Gewinnung von Zink oder Blei aus ihren Schwefel- und Sauerstoffverbindungen durch Fällen mit Eisen oder Mangan unter Zusatz von die Verflüssigung erleichternden Stoffen, sog. Lösungsmitteln, in ununterbrochenem Betriebe ist in **D. R. P. 208 403** beschrieben.

Bei Gewinnung von Zink durch seine Ausfällung mit Metallen aus schmelzflüssigen Lösungsbädern für das Erz, die aus einem Gemenge von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Fällungsmetalles oder Fällungsmetallgemisches gebildet sind, verarbeitet man Rotzinkerz, Kieselzinkerz, Zinkspat oder andere sauerstoffhaltige Zinkerze und vermag auch aus diesen in rationeller Weise das Zink mittels Eisens auszufällen, wenn man das Erz zuerst in dem genannten Lösungsbad löst. Man kann so, wenn man der unter Verwendung der erwähnten Lösungsbäder zu verarbeitenden Blende gerösteten Galmei zusetzt, den gesamten Zinkgehalt des Erzes bis auf 2—3% gewinnen. **(D. R. P. 223 296.)**

Zur Vereinfachung des bekannten Fällungsverfahrens des zu verhüttenden oxydischen oder sulfidischen Zinkerzes löst man es im Schmelzfluß mit der halben Gewichtsmenge Eisenoxyd unter Zuschlag von Zinkblende als Flußmittel für das oxydische Erz, wobei der Blendezuschlag in sehr genauem. gleich großem Verhältnis zum oxydischen Zinkerz erfolgen muß. Man vermeidet so die durch den üblichen Kalkzusatz verursachten Zinkverluste, bewirkt zugleich beim schließlichen Fällungsvorgang mit einem Metall die leichte Rückkühlbarkeit der Zinkdämpfe und gewinnt in einfacher Kühlvorrichtung sehr reines Zink. **(D. R. P. 218 408.)**

Zum Verhütten von Zinkblende, Bleiglanz und anderen sulfidischen Erzen durch Ausfällen des Metalls aus den in einer Schmelze gelösten Erzen mittels Eisens oder Mangans beschickt man den Ofen z. B., um ihm eine Charge von 150 Tl. Zink, entsprechend 225 Tl. reinem Schwefelzink, zu geben, mit 300 Tl. 50proz. Zinkblende, 150 Tl. Schwefeleisen und 50 Tl. Eisenoxyd. Das Zinksulfid gibt so 196 Tl. Eisensulfid und 150 Tl. Zink, während der Rückstand 150 + 196 = 346 Tl. Eisensulfid und 50 Tl. Eisenoxyd, also im ganzen 396 Tl. enthält. In 170 Tl. dieses Rückstandes sind 150 Tl. Schwefeleisen, also ebensoviel vorhanden, als für das neue Lösungsbad nötig ist, während man durch Röstung der verbleibenden 226 Tl. des Rückstandes nicht nur das erforderliche Eisenoxyd, sondern auch das für die Ausscheidung des Zinks aus der neuen Charge nötige Eisen gewinnt. Man erhält so einen ununterbrochenen Kreislauf der zum Lösen und Fällen dienenden Stoffe. **(D. R. P. 223 295.)**

Diesen und einen ähnlichen von **Eulenstein** vorgeschlagenen Prozeß zur Entzinkung der Blende mittels einer Lösung von 45% Eisen in Schwefeleisen mit geringem Eisenüberschuß über die theoretische Menge bei Temperaturen von 1300° aufwärts, wobei das Zink glatt überdestilliert, ferner die Versuche von **Graumann,** die Blende durch Verschmelzen mit metallischem Eisen ohne vorhergehende Röstung im sog. Niederschlagsverfahren aufzuarbeiten, schließlich die Verarbeitung oxydischer Erze nach der Methode von **Thomas** im elektrischen Ofen beschreibt **W. Borchers** in **Metallurgie 9, 153.** Vgl. ebd. **S. 154 u. 158.**

Über die Aufarbeitung von Zinkblende in einem Bade, z. B. aus 1 Tl. Eisenoxyd und 3 Tl. Eisensulfid, folgende Behandlung mit Eisen und Abscheidung des Zinks in Dampfform in einem besonderen elektrischen Widerstandsofen, siehe auch **F. A. J. Fritz Gerald, Metallurg. Chem. Eng. 1911, 259.**

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink mittels eines flüssigen Schlackenbades sind in **D. R. P. 261 188, 286 228** und **286 229** beschrieben. Nach dem Zusatzpatent werden die bei der Schlackenbehandlung nach dem Hauptpatent erzeugten Gase in die Kondensationsräume des Hauptbetriebes geleitet, wodurch man den Gehalt der nach **D. R. P. 261 188** erhaltenen Dämpfe mit Zink anreichert. **(D. R. P. 292 471.)**

258. Feinzinkdestillation, Zinkdampfkondensation; Muffelmaterialbehandlung.

Die Prinzipien der Temperaturführung in modernen Zinkdestillationsöfen bespricht **F. Juretzka, Metall u. Erz 10, 767.**

Über die Herstellung von Feinzink auf pyrometallurgischem oder elektrothermischem Wege, die nötigen mechanischen Prozesse und die Ofenkonstruktionen berichtet **F. Juretzka** in **Chem.-Ztg. 40, 885** u. **894.**

Ein Verfahren der Kondensation von Metall-, insbesondere Zinkdämpfen, im elektrischen Ofen ist im **D. R. P. 289 493** beschrieben.

Über die Kondensationen der Zinkdämpfe in den Vorlagen der Zinköfen als Funktion der Temperaturunterschiede der Vorlage und des Zinkschmelzpunktes, ferner der Schnelligkeit der Abkühlung, die bei plötzlichem Eintritt zur Bildung von Zinkstaub führt, berichtet **A. Roitzheim** in **Metallurgie 7, 607.**

Bei der Destillation von Zink legt man in den Weg der Retortendämpfe am vorderen Teil der Retorte oder am hinteren Ende des Kondensators Kochsalz, und erhöht so unter Herabminderung der Zinkoxydbildung die Ausbeute an metallischem Zink. Das Verfahren eignet sich besonders für blei- und silberhaltige Zinkerze, deren Blei- und Silbergehalt gewonnen werden soll. **(D. R. P. 245 503.)**

Vgl. Zinkdestillation in einem Drehrohrofen in Verbindung mit leicht abstellbarer Kohlenstaub- oder Gasfeuerung und einer Quelle für nichtoxydierend wirkende Gase zur Austreibung der Zinkdämpfe während der Reduktion. **(D. R. P. 245 681** und **Zusatz 265 327.)**

Ferner: Verfahren zur Reinigung der Oberfläche eines in einem Elektrodenofen durch Destillation zu raffinierenden Zinkbades in einer indifferenten Gasatmosphäre. **(D. R. P. 286 557.)**

Ein Verfahren zum Schmelzen von Legierungen und Metallen, insbesondere von Zink, in einem unter Druck befindlichen inerten Gas ist in **D. R. P. 310 971** beschrieben.

Die bei der Kondensation von Zinkdampf zu flüssigem Zink bei Gegenwart eines inerten Gases in Frage kommenden theoretischen Verhältnisse und die Konstruktion der einschlägigen Apparate bespricht **F. L. Clerc** in **Metallurg. Chem. Eng. 11, 637.**

Ein Verfahren zur Verflüssigung der Zinkdämpfe in Zinköfen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Dämpfe durch enge Fugen oder Öffnungen in der Ofenwand ausströmen läßt, in welchen sie sich verflüssigen, so daß außen flüssiges Zink aus den Fugen oder Öffnungen austritt. **(D. R. P. 271 827.)**

Zur Herstellung von reinem Zink aus Zinkoxyd oder Zinkasche befreit man das Gut durch Vorreduktion und Verflüchtigung von den schädlichen Bestandteilen (Cadmium und Bleioxyd bei 950°) und führt, wenn bei etwa 1050° die ersten grünen Zinkflammen erscheinen, die Weiterverarbeitung des Zinks in einem elektrischen Ofen oder auf anderem Wege durch. Das erhaltene Metall ist sehr rein und die wertvollen fremden Bestandteile werden als Nebenprodukte gewonnen. **(D. R. P. 266 221** und **278 442.)** Eine Abänderung des Hauptpatentverfahrens erfolgt in dem Sinne, als man die Beschickung zunächst ohne Beimischung von Reduktionskohle durch die Abhitze des Reduktionsraumes vorwärmt, dann das Erzgemisch im Reduktionsranm mit der Reduktionskohle mischt und die Mischung bis zur Beendigung der Reaktion in einen besonderen Drehrohrofen erhitzt. **(D. R. P. 288 282.)**

Zur Gewinnung von gut verarbeitbarem Zink leitet man durch die Metallschmelze bei so niedriger Temperatur, daß keine Oxydations- oder Verdampfungsverluste entstehen, Wasserdampf oder Kohlensäure durch oder führt Holzkohle oder Holz in die Schmelze ein und entfernt so die neben den Begleitmetallen auch als Schädlinge anzusehenden Elemente Schwefel und Sauerstoff. **(D. R. P. 301 335.)**

Nach einem anderen Zinkraffinationsverfahren läßt man das Zink im geschmolzenen Zustande zwecks Sonderung von den spezifisch schweren Fremdmetallen längere Zeit stehen und bewirkt dann erst nach Abscheidung dieser schweren Fremdmetalle die Beseitigung auch der anderen Fremdelemente, die z. B. im Altzink vorhanden waren. **(D. R. P. 317 511.)**

Zur Gewinnung von Feinzink mit mindestens 99,5% Zink im Muffelofen destilliert man die Erze einmalig während 48 Stunden bei einer Temperatur von 1100°, am besten (zur Brennstoffersparnis) in einem zwei- oder dreistöckigen Destillationsofen. **(D. R. P. 301 336.)**

Über Herstellung von reinem Zink, das auch die zur Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen erforderliche Reinheit besitzt, siehe die ausführliche Abhandlung von **F. Mylius** und **O. Fromm, Ber. 1895, 1563.**

Über Herstellung der Zinkretorten und über deren Verhalten im Feuer berichtet in einer umfassenden Arbeit über den Ton von St. Louis **O. Mühlhäuser** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 148, 222** u. **273**, speziell auf **S. 274.** Vgl. den Abschnitt: Feuerfeste Steine und Geräte **[537 ff.]** u. **[556]**.

Über die den Zinkofenmuffeln schädlichen Bestandteile von Zinkerzschlacken, die zwischen 40 und 72% Kieselsäure, 13—33% Tonerde, 2—27% Eisenoxyd und 1—19% Kalk enthielten und ferner über die Möglichkeit, durch Erhöhung des Gehaltes der Schlacken an Tonerde eine Schutzschicht zu bilden, siehe **O. Proske** in **Tonind.-Ztg. 39, 233.**

Über die Einwirkung von Schlacken und Dämpfen auf die Muffelmasse des Zinkhüttenbetriebes und über die Aufnahmefähigkeit des Tones für Zinkoxyd siehe **O. Proske, Metall u. Erz 11, 333, 377, 412, 553.**

Die größte Schonung der Zinkmuffeln soll durch das sog. Tempern erreicht werden, also das Erhitzen auf eine bestimmte, etwa 800° nicht übersteigende Temperatur, bei der, ohne daß Sinterung eintritt, die Tonsubstanz ebenso wie Gips und Limonit ihr Wasser, Eisenspat

die Kohlensäure, Pyrit den Schwefel abgeben und überdies die organische Substanz Zersetzung erleidet, so daß ein Scherben zurückbleibt, der neben Tonerde und Kieselsäure als wesentliche Bestandteile nur geringe Mengen anderer Stoffe enthält, die während der späteren Arbeit als Flußmittel wirken und die Festigkeit des Scherbens erhöhen. **(O. Mühlhäuser, Metall u. Erz 1918, 202.)**

Zur Aufhebung der Porosität von Zinkmuffeln und zur Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff der Schlacken füttert man sie auf der Innenfläche mit einem Überzug von Ton und Carborundum. **(D. R. P. 184 022.)**

Zur Schonung der Zinkmuffeln bei der reduktiven Zinkgewinnung setzt man der Beschickung eine Schutzmasse zu, die man aus schon gebrauchten Muffeln oder anderen Reduktionsgefäßen, die mit Zink gesättigt sind, herstellt. Dadurch wird die Lebensdauer der Muffeln, aus deren Material die, je nach der Gangart, basische oder saure Schlacke Kieselsäure bzw. Tonerde herauslöst, wesentlich verlängert. Man stellt aus der Schutzmasse und aus der Gangart des Erzes ein so schwer schmelzbares Silicat her, daß es eben infolge seiner Schwerflüssigkeit in den Reduktionsrückständen suspensiert bleibt und die Muffelwände nicht erreicht. Außerdem wirkt die durch die Schutzmasse erzielte Verdünnung bei Erzen mit hohem Zinkgehalt sehr vorteilhaft. **(D. R. P. 231 694.)**

Verfahren zur Herstellung von Muffeln mit Schutzauskleidung (Koks, Graphit, Magnesit, Bauxit, Carborundum) für die Gewinnung leicht flüchtiger Metalle wie Zink sind in **D. R. P. 298 684** und **299 445** beschrieben.

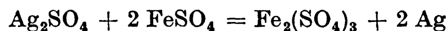
259. Zinkerzlaugeprozesse. Allgemeines, Eisensalzlaugung.

Unter nasser Aufbereitung versteht man gewöhnlich alle Verfahren, bei denen aus den Erzlaugen das Zink niedergeschlagen wird, oder auch Verfahren, bei denen vor der Gewinnung der Zinklösung die Erze trocken für das Laugen vorbereitet werden. Zur Vorbereitung fein zerkleinerten Erzes oder von Konzentraten für nasse Aufbereitung befeuchtet man z. B. das Erz mit der Lösung eines Oxydationsmittels und erhitzt dann kurze Zeit, um die Zerlegung des Erzes in seine Bestandteile zu erleichtern. **(D. R. P. 245 627.)**

Es gehören hierher das Sulfat-, Sulfit-, Chloridverfahren und weiter die alkalischen Methoden. Die nassen Aufbereitungsarbeiten sind im Grunde nur Vorbereitungsarbeiten für die folgende elektrolytische Zinkabscheidung. Eine Beschreibung der ganzen hierher gehörigen Methoden bringt **F. Peters** in **Glückauf 1918, 657 ff.**

Der Gang des Naßaufbereitungsverfahrens ist nach **Laist** etwa folgender: Das Zinkerz wird durch Flotation zunächst in ein Konzentrat mit möglichst hohem Zinkgehalt übergeführt, das man zur Niederbringung des Schwefelgehaltes auf 2—3% (in Form von Sulfat) röstet, worauf man das abgekühlte Röstgut zur Lösung des Zinks und geringer Eisenmengen, die durch etwas Mangandioxyd oxydiert werden, in Schwefelsäure löst. Aus dieser Lösung schlägt man mit Kalksteinpulver Arsen und Antimon nieder, filtriert die Lösung, die nur Zink, Cadmium und Kupfer enthält, entfernt die letzteren beiden mit metallischem Zink und elektrolysiert die reine Zinklösung in elektrolytischen Zellen, wie sie auch für die Kupferraffination benützt werden, mit Aluminiumblechen, von denen man das niedergeschlagene Zink alle 48 Stunden entfernt und in den Schmelzofen bringt. Einzelheiten bringt **W. R. Ingalls** in **Eng. Min. Journ. 101, 425.**

Das Laugungsverfahren des **D. R. P. 38 072** (chlorierende Röstung von zinkhaltigen Kiesabbränden unter Zusatz von Ferrisulfat) umfaßt z. B. folgende Einzelverrichtungen: Man mahlt die Abbrände mit Kochsalz und Ferrisulfat, röstet die Masse, laugt das Röstgut aus, konzentriert die Lauge im Vakuum zur Abscheidung des Natriumsulfates, entfernt dieses durch Zentrifugieren und calciniert es, fällt in der Lauge nach Abscheidung des Kupfers mit Kalkmilch das Zink, preßt den Zinkniederschlag in Filterpressen ab und calciniert das Zinkoxyd. Die nähere Beschreibung der Einzelverrichtungen bringt **H. Riemann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 37.**



Zur Trennung von Blende und Bleiglanz mischt man der Lauge des Röstgutes 1% Ferrosulfat zu, wodurch aus dem bei der Laugung zugleich in Lösung gegangenen Silbersulfat das Silber nach der Gleichung

$$Ag_2SO_4 + 2\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Ag$$

ausgeschieden wird. Man laugt dann abermals mit ferrosulfathaltigem Ferrisulfat, um das als Oxyd oder Sulfid zurückgebliebene Zink abzuscheiden, und laugt schließlich ein drittes Mal, zwecks Auswaschung der Rückstände, mit 1 proz. wässeriger Ferrosulfatlösung. Im rückbleibenden Endprodukt ist alles Blei mit den Edelmetallen vorhanden. **(D. R. P. 78 159.)**

Zum Auslaugen von Metallen, besonders von Zink, aus oxydischen oder gerösteten Erzen mittels Schwefelsäure und Ferrisulfat fügt man Kochsalz zu, so daß man eine Lösung erhält, die aus 83% Wasser, 15% gewöhnlicher Schwefelsäure, 1% Ferrisulfat und 1% Kochsalz besteht. Diese Lösung leitet man bis zur Sättigung und bis alle freie Säure neutralisiert ist über das zerkleinerte Erz und arbeitet sie dann wie üblich auf. **(D. R. P. 197 044.)**

Ein Verfahren zur Verarbeitung gemischter sulfidischer Zinkerze mit Ferrisulfat unter Oxydation des entstehenden Ferrosulfates und unter Nutzbarmachung der beim Calcinieren von Zinksulfat erzeugten sauren Gase für den Arbeitsgang ist dadurch gekennzeichnet, daß man die

feinstgemahlenen Roherzpulver mit konzentrierter Ferrisulfatlösung behandelt, die abfiltrierte Zinkeisensulfatlösung mittels der gebildeten, beim Calcinieren von Zinksulfat gebildeten sauren Dämpfe wieder oxydiert und Zink- und Ferrisulfat durch Krystallisation trennt. **(D. R. P. 200 613.)**

Oder man erhitzt die zu einem unfühlbaren Pulver gemahlenen sulfidischen Roherze mit einer Schwefel- und Salpetersäure enthaltenden Ferrisulfatlösung, trennt aus den so erhaltenen Sulfaten den unlöslichen Bleirückstand durch Filtration ab und calciniert das auskrystallisierte Zinksulfat zu Zinkoxyd, wobei die sauren Gase wie üblich zu Schwefelsäure regeneriert werden. Aus dem Unlöslichen wird der Schwefel extrahiert, der Bleirückstand wird auf Werkblei verhüttet. **(D. R. P. 266 219.)**

Zur Überführung abgerösteter Zinkerze in wasserlösliche Zinkverbindungen behandelt man jene mit den Abfallaugen, die bei der Schwefelkiesabbrandextraktion nach Umwandlung des in den Abbränden enthaltenen Eisens in die entsprechenden Ferriverbindungen erhalten werden. Man erhält so unter Abscheidung des Eisens als Oxydhydrat, bei Verwendung von Ammoniak mit Ammoniumsalzen als Nebenprodukt, eine Lauge, aus der man nach Entfernung des Eisens und Kupfers die Zinksalze wie üblich abscheiden kann. **(D. R. P. 317 702.)**

260. Nitrat-, Schwefelsäure- und Sulfatlaugung. Zinksulfatreinigung.

Zur Zinklaugung aus blendehaltigen Schwefelkiesen und Abbränden erwärmt man das Material mit Eisennitrat auf etwa 50°, so daß unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen Zinksulfat entsteht, während das vorhandene Schwefeleisen nicht verändert wird, steigert dann die Erhitzung allmählich auf 150 und 200° und laugt nach Aufhören der Salpetriggasentwicklung das reine Zinksulfat aus. **(D. R. P. 46 748.)**

Zur Herstellung einer Zinksulfatlösung aus sulfidischen Mischerzen röstet man sie in entschwefeltem und in ein Sulfatgemenge übergeführtem Zustande unter Zusatz von Ätzkalk und Natriumnitrat zwecks Beseitigung oder Unlöslichmachung der Verunreinigungen, wobei das Nitrat in Sulfat übergeht, das bei der folgenden Laugung die Lösung des Zinksulfates unterstützt. **(D. R. P. 135 056.)**

Zum Aufschließen gemischter Erze mittels konzentrierter Schwefelsäure zwecks Erzeugung löslichen Zinksulfates bringt man, um den Schwefel aus dem Metallsulfid freizumachen, 2 Mol. der kalten Säure zur Einwirkung und erhält so nach der Gleichung



$$ZnS + 2\,H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,H_2O + SO_2 + S$$

unter energischer Wärmeentwicklung das auslaugbare Metallsulfat neben gewinnbarem Schwefel. **(D. R. P. 137 769.)**

Zur Entzinkung armer, eisenhaltiger, carbonatischer Erze und Abfälle erhitzt man das Material mit konzentrierter Schwefelsäure zwecks Sulfatisierung aller vorhandenen sulfatisierbaren Erze im Flammofen unter Luftzutritt auf 600°, bis auch das gebildete Eisensulfat in Eisenoxyd verwandelt ist, und laugt das Zink und Cadmium nunmehr als basische Sulfate enthaltendes Produkt wie üblich mit verdünnter Schwefelsäure aus. **(D. R. P. 203 149.)**

Zur Behandlung von trocken schlecht verarbeitbaren Zink-Bleierzen laugt man sie mit geringprozentiger Schwefelsäure aus, so daß das in dem gerösteten Erz vorhandene Zinkoxyd vollständig gelöst wird. Man arbeitet bei hoher Temperatur unter einem Druck von 6—24 kg/qcm und erhält so, da die Löslichkeit von Zinkoxyd in Zinksulfatlösungen oberhalb des Siedepunktes der letzteren steigt, aus eisenfreien Erzen das gesamte Zinkoxyd als Sulfat. **(D. R. P. 288 890.)**

Zur Gewinnung konzentrierter Zinksulfatlaugen röstet man das Material, behandelt es in einem aufwärtsgehenden Strom von verdünnter Schwefelsäure, zieht unten Gangart und Ungelöstes ab und trennt die obenbefindliche Zinksulfat- und Salzlösung von Schlamm und mitgeführten Fremdkörpern in Absetz- oder Scheidegefäßen. Auf diese Weise lassen sich widerspenstige Zinkerze und angereicherte oder andere Hüttenerzeugnisse verarbeiten. **(D. R. P. 217 044.)**

Nach dem in **A. P. 1 362 166** beschriebenen Kreislaufverfahren wird das Zinkerz mit einer für die völlige Zinkextraktion unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, worauf man die Lauge elektrolysiert und neben dem Elektrolytzink verdünnte Säurelösung gewinnt, die zum Auslaugen der Erze und der Laugungsrückstände dient.

Zur Gewinnung des Bleies und einer reinen Zinklösung aus Mischerzen behandelt man sie ohne vorhergehende Röstung mit verdünnter Schwefelsäure, trennt den bleihaltigen Rückstand von der zinkhaltigen Lösung, verrührt diese mit feingepulverter Cadmiumblende, trennt den Niederschlag von der Lösung, fällt aus dieser nun unter gleichzeitiger Oxydation der Eisensalze den Schwefel mittels Luft und sodann mit gepulvertem geröstetem Galmei das Eisen, trennt die reine Zinklösung von dem Niederschlag ab und behandelt sie zur Gewinnung von Lithopon mit Bariumsulfat. Zweckmäßig wird der Lauge vor der Luftbehandlung noch chromsaures Kali zugesetzt. **(D. R. P. 246 973.)**

Zur Aufarbeitung gemischter sulfidischer Erze behandelt man diese mit freies Trioxyd enthaltender Schwefelsäure und erhält so in exothermisch verlaufender Reaktion die Sulfate von Blei, Wismut, Cadmium und Silber, während Zinksulfid unverändert bleibt und in bekannter Weise abgeschieden wird. **(E. P. 154 718/1919.)**

Zur Entbleiung bleihaltiger Zinkoxyde, die das Blei als Sulfat oder Carbonat enthalten, entfernt man letzteres durch Glühen, führt alles Blei mit Zinksulfat in Bleisulfat über und löst

dieses durch Alkaliacetatlösung aus den Zinkoxyden heraus, worauf die entstandene bleihaltige Lösung mit Bariumsulfid behandelt wird, so daß Blei und Schwefelsäure gefällt werden und wiederbenutzbares Alkaliacetat in Lösung bleibt. **(D. R. P. 295 921.)**

Zur Verarbeitung silicidischer Zinkerze ohne merkliche Sulfatisierung des Bleies sulfatisiert man das mit Wasser geschüttelte fein verteilte Erz mit der zur Überführung des Zinks in Sulfat nötigen Schwefelsäuremenge und bemißt den Wasserzusatz so hoch, daß eine konzentrierte Lösung von Zinksulfat entsteht. Man erhält so eine völlige Trennung des Zinks als Vitriol von dem unangegriffenen Blei. **(D. R. P. 246 047.)**

Zur Reinigung von aus silicatischen Erzen gewonnenen Zinklösungen fällt man die gelöste Kieselsäure durch Behandlung der neutralen Lauge bei 90—100° mit wenig überschüssigem Alkali- oder Erdalkalicarbonat aus **(E. P. 152 752/1919.)**

Zur Abscheidung des Zinks aus kieselsäurehaltigen Röstprodukten laugt man diese sauer aus, fällt zinkhaltige Kieselgallerte und entzinkt diese nach ihrer Entwässerung durch Auslaugen. **(Norw. P. 33 883.)**

Zur Gewinnung von Zink aus zinksilicathaltigen Erzen behandelt man die gerösteten und gepulverten Zinkerze mit einer konzentrierten neutralen Lösung eines Zinksalzes (z. B. Zinksulfat) und setzt stets nur soviel von der dem Zinksalz entsprechenden Säure zu, daß das gebildete basische Zinksalz in neutrales Salz verwandelt wird, zum Zwecke, die Zinksilicate unter gleichzeitiger Abscheidung leichtfiltrierbarer Kieselsäure zu zersetzen. Es findet so keine Bildung von voluminösem Eisenoxydhydrat statt und die Lauge bleibt auch bei Verarbeitung stark eisenhaltiger Erze fast eisenfrei. **(D. R. P. 173 209.)**

Zur Gewinnung von Zinkoxyd laugt man die gerösteten Erze nicht wie bis dahin mit neutralem Ammoniumsulfat, sondern zur Ermöglichung konzentrierteren Arbeitens mittels saurer Alkalisulfatlösung aus, fällt das Zink mit Ammoniak und gewinnt aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Calciumhydroxyd das Ammoniak wieder. Die ursprüngliche Ammoniumbisulfatlauge bereitet man wie üblich aus neutraler Ammoniumsulfatlösung und Schwefelsäure. **(D. R. P. 151 021.)**

Zur Herstellung reiner Zinkvitriollösungen aus Zinkerzen unterwirft man die in Natriumbisulfat aufgelösten Erze der Wirkung von metallischem Zink, neutralisiert mit Alkali, oxydiert und erhitzt mit wasserhaltiger Kieselsäure zum Sieden. Letztere erzeugt man in der zu reinigenden Zinklösung durch Neutralisation von Wasserglas mit Schwefelsäure und bewirkt so, daß die zum Teil zur Ausscheidung gelangende Kieselsäuregallerte den größten Teil der Verunreinigungen einschließt. Kocht man nun, so fällt der ausfallende Kieselsäurerest die letzten Spuren des gelösten Eisens und Mangans und man erhält ohne weitere Reinigung direkt die reine Zinklösung. **(D. R. P. 273 609.)**

Für die meisten Zwecke der Verwendung von Zinksulfaten kann man auch sein Doppelsalz mit Natriumsulfat (4 aq) heranziehen, das man in einfacher Weise aus unreinen Ausgangsmaterialien (Kiesabbrände, Zinkoxyde) dadurch gewinnt, daß man sie mit Natriumbisulfat erhitzt bzw. zinksulfathaltige Laugen mit Glaubersalz versetzt und aus den konzentrierten Lösungen durch Zusatz von Bisulfat Zinknatriumsulfat abscheidet. **(D. R. P. 303 802.)**

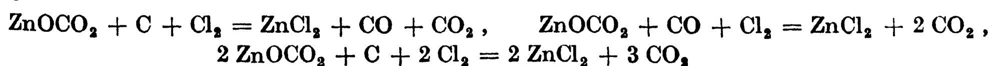
Zur Gewinnung reiner Zinklösung für elektrolytische Zwecke erhitzt man das auskrystallisierte Zinksulfat zur Verflüchtigung der niedrigsiedenden metallischen Bestandteile, ferner zur Zersetzung der weniger flüchtigen Metallsalze zu Oxyden und zur Abdampfung der Säure in Muffelöfen auf 250—500°, laugt nach dem Erkalten mit Wasser aus und erhält das Zinkvitriol allein in Lösung. **(D. R. P. 77 567.)** — S. a. [265], [267].

261. Chlor-, Salzsäure-, Chloridlaugung. Zinkchloridherstellung und -reinigung.

Zur Aufarbeitung gold-, silber-, kupfer- und bleihaltiger armer Zinksulfiderze vermahlt man das auf 10—20 Maschengröße gebrochene Erz unter teilweiser Chlorierung in Porzellanmühlen, chloriert den mit Wasser angesetzten Brei mit Chlorgas im Dampfstrom völlig, filtriert vom Schwefel und von der Gangart, fällt aus der Chloridlösung mit Kupferkörnern die Edelmetalle und dann mit Zinkkörnern das Blei, scheidet aus dem Filtrat mit Zinkoxyd und Chlorgas Eisen und Mangan ab, verdampft die Zinkchloridlösung im Vakuum, trocknet, schmilzt und elektrolysiert das geschmolzene Zinkchlorid. **(F. Rickard,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 997.)**

Zur Herstellung von Zinkchlorid behandelt man ein auf 120—130° erwärmtes Gemenge von sauerstoffhaltigem Zinkmaterial (Galmei, Zinkasche) und Sägemehl (Torf, Stroh, Lignit) mit Chlor und erhitzt die sich bis zu 250° erwärmende Masse erst, wenn etwa 75% der nötigen Chlormenge verbraucht ist, einige Zeit weiter auf 300°, um auch jenes Chlor umzusetzen, das in Gestalt organischer Verbindungen in der Holzmasse zurückgehalten wird. **(D. R. P. 203 811.)**

Zur Zinkgewinnung laugt man die zinkhaltigen Stoffe bei Gegenwart von Kohle mit Chlor unter Zuhilfenahme geringer Mengen Wasserdampf bei 270—275° aus und erhält so nach den Gleichungen



$$ZnOCO_2 + C + Cl_2 = ZnCl_2 + CO + CO_2\,, \qquad ZnOCO_2 + CO + Cl_2 = ZnCl_2 + 2\,CO_2\,,$$
$$2\,ZnOCO_2 + C + 2\,Cl_2 = 2\,ZnCl_2 + 3\,CO_2$$

das gesamte Zink als Chlorid, was ohne Kohle nicht möglich ist. Die erhaltene Lösung wird nach Absieben der Holzkohle kalt vom ausgefallenen Chlorblei getrennt und sodann in bekannter Weise

mit oxydierenden Mitteln und Zinkoxyden weitergereinigt, worauf man die Zinkchloridlösung elektrolysiert, so daß mittels des abgeschiedenen Chlors ein Kreislaufprozeß resultiert. **(D. R. P. 216 361.)**

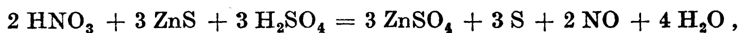
Zur Herstellung von metallischem Zink behandelt man das in einem geschmolzenen Metallchlorid suspendierte Schwefelerz zuerst mit elektrolytisch gewonnenem Chlor, entfernt aus dem erhaltenen Metallchloridgemenge die Metalle außer Zink, fällt dieses mit Ammoniak oder Cyanamid als Hydrat, filtriert dieses, wäscht, trocknet und verschmilzt es zum Metall. **(D. R. P. 278 621.)**

Vor der elektrolytischen Aufarbeitung von zink- und bleihaltigen Mischerzen behandelt man sie, wenn sie vorwiegend Zink enthalten, direkt mit Salzsäure, reinigt die Laugen von den Begleitmetallen und dampft jene ein. Wenn jedoch Bleierze vorliegen, wird das Röstgut zunächst mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt und aus dieser Lösung mit konzentrierter Salzsäure sämtliches Blei und Silber in Chloridform entfernt. Diese Laugen, denen man dann noch Eisen und Tonerde durch Erhitzen entzieht, werden zur Auslaugung neuer Röstgutmengen benützt, bis sämtliche Essigsäure an Zink gebunden ist und durch Einleiten von Salzsäuregas und folgende Destillation regeneriert werden kann. **(D. R. P. 82 125.)**

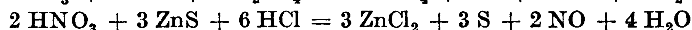
Zur Gewinnung von Zinkchlorid aus Abbränden oder Erzen behandelt man das Material in Stückform bei etwa 550° mit gasförmiger Salzsäure, die wesentlich besser durchdringt und die Sauerstoffverbindungen des Eisens weit weniger angreift als die flüssige Säure. Die geringen, dennoch in Lösung gehenden Eisenmengen werden durch Zusatz von Zinkoxyd entfernt. Man kann so aus 6—7% Zink enthaltenden Abbränden mit 5—7% Salzsäure 90% des Zinks ausbringen und das Rückstandsmaterial direkt dem Hochofen zuführen. **(D. R. P. 158 087.)**

Über die Laugerei eines kalkreichen Zinkerzes mit Säuren, namentlich mit Salzsäure, siehe **O. C. Ralston** und **A. E. Gartside,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 322.**

Zur Aufarbeitung von Zinkblende kann man das Erz auch nach der Entfernung der alkalischen Erden und der säurelöslichen Sulfide mittels Salzsäure mit einem Gemenge von Salpetersäure, Salzsäure und Wasser aufschließen. Die nach den Umsetzungsgleichungen



$$2\,HNO_3 + 3\,ZnS + 3\,H_2SO_4 = 3\,ZnSO_4 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O\,,$$



$$2\,HNO_3 + 3\,ZnS + 6\,HCl = 3\,ZnCl_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

freiwerdenden nitrosen Gase werden regeneriert. Man erhält bei richtiger Leitung des Prozesses, bei dem vor allem die Oxydation des Schwefels vermieden werden muß, neben letzterem eine Zinkchloridlösung, aus der man nach Abscheidung des Natriumsulfates und nach Entfernung der elektronegativeren anderen Metalle das Zink elektrolytisch abscheidet. In ähnlicher Weise lassen sich auch blei-, kupfer-, nickel-, silber- und eisenhaltige Erze aufarbeiten. **(D. R. P. 86 543.)**

Zur Gewinnung von metallischem Zink behandelt man die getrockneten oder gerösteten Erze zur Bildung von Zinkfluoriden oder Zinksilicofluoriden mit Fluorwasserstoffsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure und verschmilzt die bei 100—150° getrockneten Salze im Gemenge mit Zinkoxyd und Kochsalz als Flußmittel im elektrischen Ofen. **(D. R. P. 245 365.)**

Zur Auslaugung armer Galmeierze oder gerösteter Schwefelzinkerze eignet sich auch heiße, konzentrierte Calciumchloridlösung, die nach der Gleichung



$$ZnO + CO_2 = ZnCO_3;\quad ZnCO_3 + CaCl_2 = ZnCl_2 + CaCO_3$$

Zinkchloridlösung erzeugt, die man unter Benutzung unlöslicher Anoden elektrolysiert, während das Chlor in bekannter Weise nutzbar gemacht wird. Es empfiehlt sich aus ökonomischen Gründen nur einen Teil des Zinks elektrolytisch, den Rest aber durch Kalk oder Sulfide niederzuschlagen oder ihn nach Umwandlung in Carbonat wieder zu laugen. Statt Calciumchloridlauge können auch die Endlaugen der Kalisalzgewinnung, unter besonderen Umständen auch Magnesiumchlorid- oder Carnallitlaugen, verwendet werden, deren wertvolle Bestandteile man als Nebenprodukte gewinnt. Nach dem Zusatzpatent laugt man mit einem Gemisch von Calciumchlorid und Zink- oder Magnesiumchlorid oder einem anderen neutralen Chlorid (Eisen, Ammonium), das die Fähigkeit besitzt Zinkoxyd aufzulösen. Die Zinkchloridlösung wird dann elektrolytisch vom Zink befreit und nach Zusatz von frischem Calciumchlorid wieder zur Laugung verwendet. **(D. R. P. 85 812 und 86 153.)**

Zur Aufarbeitung eines Erzes, das z. B. 21,64% Zink, 19,37% Blei, 6,48% Kupfer, 5,39% Eisen und 20,28% Schwefel enthält, laugt man das Erzpulver mit angesäuerter Alkali- oder Erdalkalichloridlösung, bis nach 5stündiger Behandlung etwa 50% Kupfer, nach 5—7tägiger Laugung etwa 86—94% Kupfer, zugleich 30% Blei und etwa 1,14% Zink in Lösung gegangen sind, wäscht den Rückstand gut aus, entfernt durch Röstung bei 165—200° 25% des Schwefels und laugt den Rückstand, der der Hauptsache nach aus Zink- und Bleioxyd besteht, abermals mit der angesäuerten Kochsalzlösung aus. **(D. R. P. 165 869.)**

Sonst schwer verhüttbare Zink-Blei-Silbererze behandelt man mit einer heißen Kochsalz- bzw. Calciumchlorid- oder andere Kupferchlorür löslichmachene Salze enthaltenden Kupferchloridlösung und bringt so das Bleichlorid mit dem gebildeten Kupferchlorür in Lösung bzw. man behandelt das Erz mit Eisenchloridlösung, die man nach Entfernung des beim Erkalten ausgeschiedenen Blei- und Silberchlorides in geeigneter Weise regeneriert. **(D. R. P. 126 396.)**

Zur Gewinnung technisch reiner Zinkchloridlösungen aus den Kochsalz enthaltenden Laugen verdrängt man das Salz durch Salzsäure und führt diese alsdann durch Zusatz von Zink in Zinkchlorid über. **(D. R. P. 124 406.)**

Zur Gewinnung von flüchtigen Schwermetallchloriden nach einem dem Huntington-Heberlein-Verfahren ähnlichen Prozeß erhitzt man z. B. zur Herstellung von Zinkchlorid ein im Konverter entzündetes Gemenge von Zinkerz, Kohle und Kochsalz im allmählich stärker werdenden Windstrom, so daß sich das Zinkchlorid verflüchtigt und in einer Kammer kondensiert werden kann. **(D.R.P. 212 215.)**

Zur bequemen Herstellung von Zinkchlorid aus dem Sulfat kühlt man eine gesättigte Lösung von Kochsalz und Zinksulfat bis zur Auskrystallisierung des Glaubersalzes ab und filtriert die Zinkchloridlösung, wobei Ausbeuten bis zu 100% des gelösten Salzes erzielt werden. **(P. B. Sadtler** und **W. H. Walker,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1062.)**

Zur Gewinnung farbloser Zinkchloridlösungen aus organisch verunreinigten Abfallaugen erhitzt man deren Abdampfrückstand zur Zerstörung und Verkohlung der organischen Stoffe auf 300—400°, verdünnt, filtriert und dampft abermals ein. **(D. R. P. 172 460.)**

Zur Anreicherung von Zinkchloridlösungen der Zinkerzlaugerei verrührt man sie heiß mit Zinksulfid und Chlorblei, wobei das Blei als Bleisulfid ausfällt und das Zink als Chlorzink in Lösung geht. **(D. R. P. 155 065.)**

Wasserfreies Zinkchlorid erhält man nach **A. P. 1 369 729** durch Kondensierung des beim allmählichen Erhitzen von Aluminiumchlorid und Zinkerz entweichenden Zinkchlorides.

262. Schwefeldioxyd- und Sulfitlaugung. Zinksulfitverarbeitung.

Die Gewinnung von Zink aus Abfällen oder Schlämmen mit Schwefeldioxydgas ist schon in **D. R. P. 14 618** beschrieben.

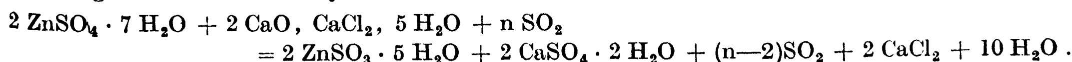
Das Verfahren der Zinkgewinnung aus Erzen mit einem Gehalt von 26—30% Zink, 27—36% Schwefel, 12—15% Eisen, 14% Blei, 12% Kieselsäure und 2% Kupfer durch Röstung bei höchstens 80° und folgende Überführung des Zinks im Zinksulfit mittels der bei jener Röstung gewonnenen schwefligen Säure ist mit der zugehörigen Ofenanlage in **D. R. P. 63 085** beschrieben.

Zur Extraktion von Galmei oder Zinkblende führt man das Zink der Erze durch Röstung in Oxyd über, verwandelt dieses mit Schwefeldioxyd in schwefligsaures Zink, zersetzt letzteres durch Calciumchlorid zwecks Bildung von unlöslichem Calciumsulfit und zieht die Chlorzinklauge von dem Niederschlag ab. Die Zinkchloridlösung wird dann nach Entfernung der Schwefeldioxydreste und evtl. vorhandener Metallverbindungen (Eisen) mit Chlorkalk (des Kupfers oder Bleies mit Zinkstaub) elektrolysiert. **(D. R. P. 87 398.)**

Bei der Auslaugung von zinkhaltigen Erzen mit schwefliger Säure zwecks Herstellung von Zinkoxyd verwandelt man das erhaltene Zinkbisulfit durch Zugabe von Zinkoxyd in unlösliches Monosulfit, das man durch Erhitzen in Schwefeldioxyd und Zinkoxyd zerlegt, die in den Kreislauf zurückkehren, bis nach beendeter Zugabe des aufzuarbeitenden Zinkerzes schließlich das gewonnene Zinkoxyd von der Gangart getrennt wird. **(D. R. P. 203 628.)**

Zur Verarbeitung von Galmei und anderen zinkarmen Mineralien dampft man die durch Einwirkung von schwefliger Säure und Luft auf das zerkleinerte Ausgangsmaterial erhaltene Zinksulfatlösung zur Trockne und destilliert den Rückstand im Gemenge mit magerer Kohle und Bariumcarbonat. Das Zinksulfat erhält man über das aus dem Erz mit schwefliger Säure zunächst erhaltene Zinksulfit, wobei in der Wärme gearbeitet werden muß, weil die die Oxydation zusammen mit Luft bewirkende schweflige Säure in der Kälte zur Bildung einer unlöslichen Verbindung von Zink und dem im Galmei enthaltenden Aluminium führt, wodurch um so höhere Zinkverluste entstehen, je langsamer die Reaktion vor sich geht. **(D. R. P. 238 292.)**

Oder man zersetzt eine beliebige Zinksalzlösung in Gegenwart überschüssiger schwefliger Säure mit Calciumoxychlorid, filtriert vom Caliumsulfat und treibt den Schwefligsäureüberschuß durch Erwärmen aus der Lösung aus. Das gefällte Zinksulfit wird dann durch Abtreibung seiner schwefligen Säure in Zinkoxyd verwandelt. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung



$$2\,ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O + 2\,CaO,\ CaCl_2,\ 5\,H_2O + n\,SO_2$$
$$= 2\,ZnSO_3 \cdot 5\,H_2O + 2\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O + (n-2)SO_2 + 2\,CaCl_2 + 10\,H_2O\,.$$

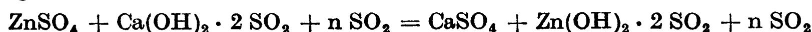
(D. R. P. 266 346.)

Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von zinkhaltigen Erzen mittels schwefliger Säure unter hohem Druck sind in **D. R. P. 224 922** und **232 383** beschrieben.

Zur Gewinnung von Zink behandelt man zinkoxydhaltige Erze oder Materialien zunächst mit gebundener schwefliger Säure, um das Zinkoxyd in Zinksulfit umzuwandeln, worauf letzteres mit Schwefligsäuregas zu Zinkbisulfit umgesetzt wird. Die gebundene schweflige Säure bietet sich in Form des Zinkbisulfites. Man arbeitet in der Weise, daß man das Schwefligsäuregas bzw. Zinkbisulfitlauge nach dem Gegenstromprinzip in einem Turm dem Zinkmonosulfit entgegenführt und das Verfahren kontinuierlich gestaltet, indem man die Lauge, die den Turm unten verläßt, von oben herabfließend wieder mit frischem Material zusammenbringt. Schließlich wird sie, wenn der nötige Konzentrationsgrad erreicht ist, zwecks Ausfällung des Zinks abgeleitet. **(D. R. P. 284 982.)**

Zur Erzeugung von metallischem Zink und Zinkweiß macht man die Erze durch chlorierende oder sulfatisierende Röstung wasserlöslich, befreit die so erhaltenen Zinkchlorid- oder

Zinksulfatlösungen von den anderen noch vorhandenen Metallen und behandelt sie dann mit Kalk und schwefliger Säure oder gleich mit Calciumbisulfit, das in Gegenwart überschüssiger, schwefliger Säure sofort durch das Sulfat bzw. Chlorid zersetzt wird. Das gesamte Zink wird so als Bisulfit gefällt und das vom Kalk völlig freie Zinkoxyd braucht dann nicht erst aus einem voluminösen Niederschlag herausgelöst zu werden, da das Zink, weil auf dem Wege vom Sulfat zum Sulfit kein Oxydhydrat entsteht, stets unvollständig in Lösung bleibt. Dabei muß die in der Lösung enthaltene Kalkmenge groß genug sein, um die Schwefelsäure des Sulfates entsprechend der Gleichung



$$ZnSO_4 + Ca(OH)_2 \cdot 2\,SO_2 + n\,SO_2 = CaSO_4 + Zn(OH)_2 \cdot 2\,SO_2 + n\,SO_2$$

vollständig zu binden und es fällt dann schwefelsaurer Kalk aus, während das Zink als Bisulfit gelöst bleibt. **(D. R. P. 271 135.)**

Zink-, Kupfer- und Nickellaugen werden mit Lösungen von Magnesiumsulfit bzw. Magnesiumbicarbonat gefällt, wobei man letzteres aus den verbleibenden Lösungen durch Zusatz von Kalkmilch und Einleiten von Kohlensäure unter geringem Druck regeneriert. **(D. R. P. 257 647.)**

Zur Erzeugung von reinem Zinkoxyd oder reinem, metallischem Zink durch Behandlung gereinigter Lösungen von Zinksalzen mit Ammoniumsulfit, Regenerierung des Ammoniumsulfits und Glühen des Zinksulfits, fällt man das Zink in Gegenwart von Ammoniak oder kohlensaurem Ammon aus den Lösungen aus und absorbiert das Schwefeldioxyd zur Regenerierung des Fällungsmittels in einer Lösung von neutralem oder schwach saurem Ammoniumsulfit, worauf das erhaltene Bisulfit durch Zugabe von Ammoniak in Monosulfit übergeführt wird. Durch diese Fällung des Zinkes in Gegenwart von Ammoniak oder Ammonsalzen vermag man reines Zinkoxyd bzw. Zink auch aus hüttenmännisch nicht verwertbaren, armen Materialien zu gewinnen. **(D. R. P. 285 617.)**

263. Basen-(Ammoniak-, Ätzalkali-)laugung. Laugenverarbeitung.

Zur Gewinnung von Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber aus ihren kohlensauren oder oxydischen Erzen in Form von Hydroxyden behandelt man die zerkleinerten Erze mit wässerigen Lösungen von Aminen allein oder zusammen mit Ammoniak und erhitzt die erhaltenen Laugen stufenweise auf verschieden hohe Temperaturen, um die Metalle nacheinander als Hydroxyde auszufällen. Löst man die Hydroxyde summarisch in warmer ammoniakalischer Lösung (Ammoniakwasser), so fallen im Vakuum fraktioniert die Metalle in der obengenannten Reihenfolge aus. Wenn die Lösung z. B. Zink und Kupfer in Form von Hydroxyd enthält, darf die Temperatur zuerst 95° nicht übersteigen, während bei der Kupferfällung 100° überschritten werden sollen. Am besten eignet sich zur Ausführung der Laugung das an Basen reiche Destillat der Rübenzuckerschlempen. **(D. R. P. 188 019.)**

Bei der Gewinnung von Zink aus zinkarmem Galmei oder aus zinkarmen anderen Erzen durch Extraktion der grob zerkleinerten, natürlichen Materialien unter Druck mittels hoch konzentrierter, reiner kohlensäurefreier Ammoniaklösung ist Bedingung die Verwendung reinen Ammoniaks, da Ammoniumcarbonatlösung den Prozeß stört, so daß die Ammoniaklösung während des Auslaugeprozesses von der aus den Erzen aufgenommenen Kohlensäure durch Kalkmilch befreit werden muß. Je konzentrierter weiter das Ammoniak ist, um so größere Erzmengen können ausgelaugt werden, wodurch an Transportkosten und an Apparatraum gespart wird und überdies sich der Vorteil ergibt, daß die hoch konzentrierten Zinkammoniaklaugen wegen ihres sehr geringen Reibungskoeffizienten das Extraktionsgut sehr leicht durchdringen. Dieses dient auch als Filter, wenn nach beendigtem Prozeß die Lösung abgelassen werden soll. **(D. R. P. 271 658.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens leitet man überhitzten Dampf in die beim Auslaugen der Zinksalze mit starken Ammoniaklösungen erhaltenen konzentrierten, erhitzten Zinkammoniaklaugen und erzielt so unter teilweiser hydrolytischer Zersetzung des Zinkcarbonates zugleich Abscheidung der Zinksalze in krystallinischer Form. **(D. R. P. 321 242.)**

Zur Gewinnung von Zink aus Erzen, Konzentraten, Rückständen oder Salzen behandelt man die Lösung mit Ammoniak im Überschuß, so daß sich das gefällte Zinkhydrat wieder löst, filtriert und fällt im Filtrat das Zink durch Abtreiben des Ammoniaks oder durch Behandlung mit einer Säure oder durch Zusatz von gereinigtem Zinkchlorid aus. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens mischt man das gefällte Zinkhydrat molekular oder im Überschuß mit dem aus der Lösung auskrystallisierten Salmiak, treibt bei niederer Temperatur das Wasser ab, dann bei etwa 300° das Ammoniak und erhitzt das rückbleibende geschmolzene Zinkchlorid zur Entfernung des Salmiaküberschusses für sich oder im Chlorstrom bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck auf 500°. Nach einer Abänderung des Verfahrens werden zuerst vorhandenes Blei und Silber entfernt, worauf man die Schmelze mit Chlor behandelt und mit oder ohne Entfernung des Eisens und Mangans die zurückbleibenden Metalle als Hydrate fällt. Während man bei Entfernung des Eisens dieses filtriert, hält man das Mangan durch einen Salmiaküberschuß in Lösung und fällt es dann erst nach Filtrierung des Eisens durch einen langsamen Chlorstrom aus. Der aus dem Chlorumsetzungsgefäß entweichende Schwefel wird nach seiner Verbrennung zu Säure mit Ammoniak wieder auf Ammoniumsulfat bzw. Ammoniumsulfit verarbeitet. **(D. R. P. 267 531.)**

Zur Aufbereitung schwer schmelzbarer Zink-Bleierze behandelt man sie mit mehr als 70° warmer hochkonzentrierter Ammoniumsulfat- oder Salmiaklösung, so daß nur die Doppelverbindung von Zinkoxyd bzw. Bleioxyd mit dem Ammonsalz gebildet wird, während die Edelmetalle und das Blei ganz oder teilweise als leichtaufbearbeitbarer Rückstand zurückbleiben. **(D. R. P. 218 226.)**

Zur Gewinnung des Zinks aus einem Erz, das bei einem Zinkgehalt von 20—30% (seltener 30—40%) Kupferkies neben geringen Mengen Bleiglanz, Silbersulfid, Pyrit, Baryt, Calcit, Kieselsäure und Tonerde enthält, so daß also die Verfahren der Konzentration, Flotation oder magnetischen Trennung nicht durchführbar sind, wurde die Ammoniumcarbonatmethode (Alkalibehandlung) versuchsweise durchgeführt. Das zerkleinerte und sulfatisierend geröstete Erz wurde mit einer Ammoniumcarbonatlösung, die je 9% Ammoniak und Kohlensäure enthielt, im geschlossenen Rührgefäße behandelt, worauf man die filtrierte Lösung zur Ausscheidung des Zementkupfers mit Zinkschnitzeln oder Zinkstaub behandelte, aus der abermals filtrierten Lösung durch Erhitzen Ammoniak und Kohlensäure entfernte und das ausgefällte, weiße, basische Zinkcarbonat filtrierte und auswusch. Calciniert gibt dieses basische Zinkcarbonat bekanntlich rein weißes Oxyd für Zinkfarben. Der silber- und bleihaltige Rückstand wurde direkt geschmolzen oder der Cyanidbehandlung unterworfen. **(S. E. Bretherton** und **F. L. Wilson,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 36.)**

Zur Abscheidung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen bewirkt man diese Abscheidungen durch Veränderung der Kohlensäuremenge in der Lösung entweder durch Einleiten oder durch Entfernen der Kohlensäure, während die Ammoniakmenge konstant bleibt. Zur Wiedergewinnung der Lösung verfährt man nach dem Ausfällen des Zinkcarbonats während der Auflösung des Zinks ebenfalls derart, daß man den Kohlendioxydgehalt entsprechend ändert und den Ammoniakgehalt konstant hält. Aus den der Schrift beigegebenen Tabellen sind die sich bei dieser Arbeitsweise ergebenden Lösungsfähigkeiten zu ersehen. **(D. R. P. 115 972.)**

Zur Reinigung ammoniakalischer Zinklaugen versetzt man sie bei etwa 40° mit durch Oxydation von Zinn mittels Salpetersäure erhaltenem Zinnoxydhydrat, rührt kräftig, bis sämtliches Eisen als Oxyd niedergeschlagen ist, und bringt nach dem Absetzenlassen die abgezogene klare Lauge direkt zur Elektrolyse. Man elektrolysiert bei 40—50° mit Zinkanoden und Kohlekathoden, wobei der Elektrolyt zweckmäßig mit einer Ölschicht bedeckt ist. Bei Gegenwart von Kupfer wird dieses zuerst durch metallisches Zink auszementisrt, worauf man mit der Elektrolyse beginnt. **(D. R. P. 91 124.)**

Zur Gewinnung von Zinksulfid bei Auslaugung von Zinkerzen mittels Ammoniaks versetzt man die zinkhaltige ammoniakalische Lösung mit Natriumsulfid, scheidet so das Zink als Zinksulfid aus und verwandelt die in Lösung verbliebene Soda durch Behandlung mit Schwefel wieder in Natriumsulfid, das in den Betrieb zurückgeht. **(D. R. P. 145 926.)**

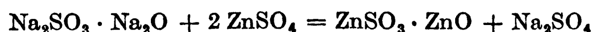
Zur Reinigung von Zinkerzen schmilzt man sie mit Ätznatron im Flammofen, zieht die zinkreiche flüssige Schmelze vom abgesetzten Blei, Silber und Gold ab, entzieht ihr durch Laugung die Natronverbindungen und erhält das Zinkmaterial in feiner als Farbstoff verwendbarer Form. **(D. R. P. 52 714.)**

264. Laugenfällung (s. a. die vorstehenden Kapitel).

Zur Zugutemachung zinkhaltiger Erze laugt man das Gut mit Schwefelsäure, fällt das Zink mit Ätznatron aus, und führt in der vom Niederschlag getrennten Natriumsulfatlauge das Sulfat durch Ätzkalk teilweise in Ätznatron über, um so einen einfachen Kreislauf des alkalischen Fällungsmittels herzustellen. Nähere Angaben über die Aufarbeitung der Magnesiumsulfatlauge bei Verwendung dolomithaltigen Gutes bzw. die Behandlung des Zinkhydroxyd-Magnesiumhydroxydes beim Fällen der Schwefelsäurelauge mit Alkali finden sich in der Schrift und im Zusatzpatent. **(D. R. P. 165 455** und **169 138.)**

Zur Gewinnung des Zinks aus Zinksulfat und Natriumsulfat enthaltenden Abfallaugen verwendet man als Fällungsmittel das aus einem Teil der Lauge durch Umsetzung mit Ätzkalk gewonnene und von dem gleichzeitig gebildeten unlöslichen Gips getrennte Ätznatron und verwertet dann fortlaufend das durch die Einwirkung des Zinkvitriols wieder zu Natriumsulfat umgesetzte Ätznatron nach der Filtration vom Zinkoxydhydrat durch Überführung des Natriumsulfates mittels Kalks in Ätznatron. Das erhaltene Zinkoxydhydrat kann im lufttrockenen Zustande sofort technische Verwendung finden; überdies wird die Schwefelsäure stets wiedergewonnen, so daß als Ballast nur Gips bleibt, der wegen seiner leichten Aufschließbarkeit gut verwertet werden kann. **(D. R. P. 304 937.)**

Zur Herstellung eines Fällungsmittels für Zink aus zinkhaltigen Laugen setzt man die aus den Laugen gewonnene Natriumsulfatlösung mit Kalk und Schwefeldioxyd in Natriumbisulfit und Gips um, von dem man filtriert, worauf das Filtrat mit überschüssigem Kalkhydrat gekocht wird. Zugleich neben dem so erhaltenen Fällungsmittel gewinnt man Calciumsulfit, das zur weiteren Gewinnung von Natriumbisulfit wieder mit Natriumsulfatlösung und Schwefeldioxyd behandelt wird. Nach der Gleichung



$$Na_2SO_3 \cdot Na_2O + 2\,ZnSO_4 = ZnSO_3 \cdot ZnO + Na_2SO_4$$

werden so die wertlosen Natriumsulfatlösungen im Kreisprozeß zur Herstellung des Gemisches

von Natriumsulfitlösung mit Natriumhydratlösung, also des Fällungsmittels für Zink nutzbar gemacht. (D. R. P. 288 498.)

Zur Abscheidung des Zinks aus Laugen magnesiahaltiger Zinkerze, deren Magnesiumsulfatgehalt den Zinksulfatgehalt kaum unterschreitet, fällt man die reichlich verdünnte Lauge mit etwa der Hälfte der dem Gesamtsulfatgehalt entsprechenden Menge Ätzkalk und erhält so Niederschläge, die neben bis zu 50% Zinkhydroxyd so wenig Gips enthalten, daß sie unmittelbar zur Zinkdestillation verwendet werden können. (D. R. P. 171 962.)

Zur Fällung von Schwermetallen verwendet man die basisch wirkenden Verbindungen des Magnesiums, die bei der Zersetzung der Magnesiumneutralsalze mit den Sulfiden, Sulfhydraten und Oxysulfiden der Alkalien und alkalischen Erden, wie sie in den Rückständen der Schwefelgewinnung vorliegen, entstehen. Man laugt z. B. chlorierend geröstete zinkhaltige Abbrände aus, entfernt evtl. aus der Zinkchlorid, Zinksulfat, Natriumsulfat, Kochsalz, Eisen, Tonerde und etwas Kobalt oder Kupfer enthaltenden Lauge das Eisen, setzt dann jene Magnesiumverbindungen zu und kocht bis zur völligen Abscheidung der basischen Zinkverbindung. Diese stellt abfiltriert ein gipsfreies Zinkmaterial dar, dessen Zinkgehalt die Verhüttung lohnt. (D. R. P. 297 410.)

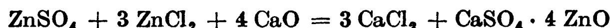
Nach einem Verfahren zum Zwecke der Zinkgewinnung aus sulfidischen Erzen oder metallhaltigen Lösungen setzt man der Lösung nach evtl. Entfernung der anderen Metalle aus den Erzen ein Metallcyanid oder ein Metallcyanamid zu, erhitzt zur Überführung des Zinks in Oxyd, Hydrat oder Carbonat unter Druck auf etwa 150—300° und gewinnt die Base des zugesetzten Cyanides oder Cyanamides als lösliches Chlorid und den Stickstoff als Ammoniak oder Cyanverbindung wieder. Im Patent sind neun Ausführungsformen des Verfahrens angegeben. (D. R. P. 275 308.)

Zur Verarbeitung von Zinksulfatlauge, die durch Auslaugen des Röstproduktes, z. B. von Zinkbleisulfiderzen erhalten wird, setzt man Calciumchlorid zu, wobei nach der Gleichung



$$4\,ZnSO_4 + 3\,CaCl_2 = 3\,CaSO_4 + 3\,ZnCl_2 + ZnSO_4$$

das Zink in Lösung geht, filtriert und fällt die Lösung mit Kalk, um schließlich den nach der Gleichung



$$ZnSO_4 + 3\,ZnCl_2 + 4\,CaO = 3\,CaCl_2 + CaSO_4 \cdot 4\,ZnO$$

erhaltenen Calciumsulfat-Zinkoxydniederschlag mit überschüssiger Kohle zu metallischem Zink zu reduzieren. Die erhaltenen rückständigen Schwefelverbindungen dienen bei der Darstellung von Zinksulfid, Lithopon oder ähnlichen Farbstoffen zum Ausfällen der betreffenden zinkhaltigen Lösungen. (D. R. P. 124 847.)

Oder man fällt aus den Zinklaugen mit Schwefelwasserstoff Schwefelzink, mischt dieses unter Anwendung eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels mit äquivalenten Mengen Kokspulver und Ätzkalk, brikettiert das Gemenge und destilliert das Zink ab. Das zurückbleibende Schwefelcalcium wird zur Regenerierung des Schwefelwasserstoffes mit Wasserdampf behandelt, wobei wiederverwendbarer Ätzkalk zurückbleibt. (D. R. P. 106 045.)

265. Zinklaugenenteisenung und -reinigung.

S. a. [267] u. [253].

Zur Gewinnung von Zink aus Laugen, die auch Eisen als Oxydul sowie Kobalt und Nickel in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung enthalten, fällt man die Lösungen mit evtl. in ihnen aus zugesetztem Schwefeleisen oder Schwefelnatrium und einer Säure erzeugtem Schwefelwasserstoffgas. Bei Gegenwart geringer Säuremengen wird das gleichzeitig gefällte Schwefeleisen wieder in Eisenchlorür verwandelt und es gelingt sogar völlig eisenfreies Schwefelzink zu erhalten, wenn der Säuregehalt 0,1—0,2 g im Liter nicht übersteigt. Bei Verwendung von Schwefelalkalien kann zur Einleitung der Reaktion auch Kohlensäure verwendet werden. (D. R. P. 104 109.)

Zur Entfernung von Eisen- und Manganverbindungen aus Zinklaugen behandelt man diese mit Bleisuperoxyd in Form des Bodensatzes der Bleiakkumulatoren in neutraler Lösung bei Gegenwart von etwas Zinkoxyd oder -hydroxyd. (D. R. P. 154 085.)

Zur Enteisenung der für die elektrolytische Zinkgewinnung bestimmten Zinksulfatlösungen, die einen Gehalt von 0,5—1% freier Schwefelsäure haben sollen, setzt man ihnen bei 60° Mangansuperoxyd zu, kann dann das Zinkoxyd quantitativ von den Eisenoxydsalzen abfällen, verarbeitet die manganhaltige Zinksulfatlösung elektrolytisch und gewinnt so das Mangansuperoxyd für einen folgenden Arbeitsgang zurück. (D. R. P. 213 004.)

Zum Niederschlagen von Eisen aus Lösungen, die Eisen und Zink enthalten, leitet man in die siedende Lösung Luft ein und setzt kontinuierlich immer nur so viel Erdalkalicarbonat zu, daß das Eisen oxydiert wird, Zinkfällung jedoch nicht stattfindet. (D. R. P. 266 349.)

Zur Herstellung eisenfreier Zinklaugen aus eisenoxydulhaltigen Zinklaugen fällt man aus diesen sämtliches Eisenoxydul und Zinkoxyd mit Basen oder Carbonaten aus, trocknet zur Oxydation des Eisenoxyduls den Niederschlag bei Luftzutritt und vermag dann Eisenoxyd und Zinkoxyd durch Säuren zu trennen. Das Verfahren eignet sich besonders zur Entzinkung von Kupferlaugen, aus denen das Kupfer durch Eisen gefällt wurde. Die eisenfreien Zinklaugen werden dann nach bekannten Verfahren auf metallisches Zink verarbeitet. (D. R. P. 273 064.)

Zur Aufarbeitung der zinkhaltigen Ablaugen der Kupferextraktion kann man in der Weise verfahren, daß man sie mittels kohlensauren Kalkes zum größten Teil entsäuert, dann unter Erhitzung mit Dampf durch einen eingeblasenen Luftstrom oxydiert und in dem Maße als sich basisches Eisenoxydsulfat ausscheidet, ohne völlig zu neutralisieren, Kalkmilch zugibt. Man filtriert dann vom Eisen, zieht die Zinklauge ab, fällt sie völlig mit Kalkmilch und erhält im Niederschlag neben kohlensaurem Zink noch basisches Eisenoxydsulfat, Mangan und kohlensauren Kalk, die wie üblich entfernt werden. **(D. R. P. 41 737.)**

Zur Aufbereitung der bei der Kupfergewinnung nach dem Chlorierungsverfahren entstehenden Mutterlauge konzentriert man sie soweit, daß bei der folgenden Abkühlung auf minus 3° das gesamte Glaubersalz auskristallisiert, schleudert die Krystalle ab, konzentriert die Lauge weiter, glüht den Verdampfungsrückstand zur Zerlegung des Eisenchlorürs, laugt das Produkt zur Abscheidung des festen Eisenoxydes mit Wasser aus und fällt im Filtrat das Zink mit Kalkmilch als Zinkoxyd. **(D. R. P. 54 131.)**

Zur Zinkgewinnung aus den bei der Kupferextraktion erhaltenen verbrauchten Laugen, die größere Mengen Eisen enthalten, versetzt man sie mit gebranntem Kalk, Magnesia oder zerkleinertem Kalkstein, filtriert den erhaltenen Schlamm, trocknet ihn und behandelt mit einer für die Lösung des Zinks genügenden Säuremenge, wobei das Eisen ungelöst bleiben soll. Zugleich wird bei genauer Dosierung der Säure auch das Calciumsulfat im Rückstand ungelöst verbleiben. **(A. P. 1 120 683.)**

Über Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte mit Zinkstaub, so daß nach Entfernung der Fremdmetalle der elektrolytische Zinkniederschlag sich nicht mehr schwammig, sondern in glatter Form absetzt, siehe **D. R. P. 64 252.** S. a. **[260.]**

Zur elektrolytischen Reinigung von Zinksalzlösungen fällt man die Verunreinigungen der Lösung mittels des durchgeleiteten Stromes und neutralisiert die während des Prozesses freiwerdende Säure mit von seinen löslichen ausfällbaren Unreinigkeiten befreitem oxydiertem Zinkrauch. **(D. R. P. 80 032.)**

Über Reinigung von Zinklaugen und Entfernung des Cadmiums durch Elektrolyse siehe **D. R. P. 199 493.**

266. Zinklaugenelektrolyse. Literatur und Allgemeines.

Deutschl. Zinksalze 1/2 1914 E.: 7057; A.: 4613 dz.

Günther, E., Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. Halle, 1904.

Über die Gewinnung von metallischem Zink aus seinen Lösungen mittels des elektrischen Stromes siehe auch die älteren Angaben z. B. in **D. R. P. 14 256.**

Die elektrolytische Scheidung von Zink-Silberlegierungen beschreibt **E. Hasse** in **Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1897, 322.**

Über die direkte elektrolytische Gewinnung des Zinks aus den Erzen in sehr reiner Form, so daß es unmittelbar zur Messingherstellung auch für Patronenhülsen dienen kann, siehe die ausführlichen Angaben von **A. Höpfner** in **Elektrotechn. Zeitschr. 1898, 732.**

Die Gewinnung des Zinks durch Destillation erfordert hochprozentige Erze und arbeitet mit erheblichem Metallverlust. Deshalb hat man versucht Zink, namentlich aus armen Erzen oder aus solchen, die Zink nur als Nebenbestandteil enthalten, auf elektrolytischem Wege abzuscheiden. Von den zahlreichen elektrolytischen Zinkgewinnungs- und -reinigungsverfahren hat jedoch teils wegen der Kompliziertheit der Apparatur (Höpfners Chloridelektrolyse), teils wegen des Mangels an geeignetem Anodenmaterial (Sulfatelektrolyse) keines dauernd Eingang in die Technik gefunden und die Versuche sind meist wegen Unrentabilität eingestellt worden. Der Kraftverbrauch zur Ausfällung des Zinks ist groß. Ein wirklich gutes Anodenmaterial fehlt, Kohlenanoden und Eisenanoden werden zerstört, Zinkamalgam- und Platinanoden sind zu teuer. Am geeignetsten sind noch Bleianoden, die sich jedoch zum Teil im Elektrolyten lösen und so das Zink verunreinigen, doch läßt sich dies durch Separierung der Anode mittels poröser Scheidewände vom Elektrolyten verhindern.

Neuerdings ist es **Ferchland (D. R. P. 206 329)** gelungen, im Bleisuperoxyd und ebenso **Siemens** und **Halske** im Mangansuperoxyd ein Anodenmaterial zu finden, das genügend fest, in Stangen- und in Plattenform herstellbar und in Schwefelsäure völlig unlöslich ist. Man erhält bei der Elektrolyse mit diesen Anoden mit einem Kraftverbrauch von etwa 3,9 KWst (pro kg) Elektrozink im Reinheitsgrad von 99,98—99,99%. **(V. Engelhardt** und **M. Huth, Metallurgie 1910, 1.)**

Bei der Elektrolyse des Zinks tritt leicht die Abscheidung von knospigem oder schwammigem Zink auf, infolge von Verunreinigung des Bades oder durch zu niedrige Stromdichte und Zinkkonzentration des Elektrolyten.

Die Form der Zinkabscheidung ist nach Untersuchungen von **G. Nahnsen** abhängig von der Temperatur des Elektrolyten und der Stromdichte. Letztere kann beim Arbeiten bei 0° innerhalb 10—200 Amp./qm schwanken, ohne daß die Zinkabscheidung schwammig würde, während sie bei 30° erst dann fest ist, wenn man mit der höchsten genannten Stromdichte arbeitet. Es empfiehlt sich daher letztere auf 50 Amp. zu halten und möglichst kalt zu arbeiten. **(D. R. P. 56 700.)**

In Fällen, wo das Auftreten von Wasserstoff die Bildung von schwammigen Metallniederschlägen bewirkt, soll sich die Anwendung eines intermittierenden Stromes z. B. von 50 Unterbrechungen in der Minute bei einer Dichte von 50 Amp./qm bei der Zinksulfatelektrolyse als vorteilhaft erweisen. **(D. R. P. 75 482.)**

Man elektrolysiert wässerige Zinksulfat- oder -chloridlaugen in verschiedenartiger Abänderung der Verfahren, auch die Schmelzflußelektrolyse des Zinkchlorides oder eines unter Zusatz von Kohlenstoff hergestellten, die sulfidischen Erze aufnehmenden Schlackenbades unter Luftabschluß wurde versucht. **(D. R. P. 194 631.)**

In der Praxis werden jedoch nur schwefelsaure Lösungen verwendet, die man durch Auslaugung der gerösteten Erze mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt. Man kann so bei Benutzung der Anordnung von **Laszczynski** mit einem Pferdekraftjahr 1,4 t Elektrolytzink von 99,97% Reinheit in geschlossenem Kreislauf erzeugen, da die entzinkte sauere Lösung mit frischem Erz direkt wieder verarbeitet werden kann. Das Verfahren eignet sich besonders für Wasserkraftanlagen bei Verarbeitung armer Erze. **(W. Stöger, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1909, 1.)**

Zur Elektrolyse eines Zinkdoppelsalzes wurde empfohlen Rohzink als Anode und Zinkblech als Kathode zu verwenden. **(D. R. P. 33 107.)**

Ein elektrolytisches Zinkgewinnungsverfahren beruht auf der Benützung löslicher Metallanoden, die von den Kathoden durch zwei poröse Scheidewände getrennt sind, zwischen denen eine Strömung eines gutleitenden Elektrolyten erzeugt wird, die jede Vermischung der im Anoden- und Kathodenraum befindlichen Salzlösungen verhindert. **(D. R. P. 118 676.)**

Ein Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von Zinkerzen, Galmeischlämmen oder Flugstaub ohne Diaphragma ist in **D. R. P. 151 988** beschrieben.

Ein elektrolytisches Zinkgewinnungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das zerkleinerte Erz im Bottich zwecks rascher Zinkabscheidung durch Rühren in direkte Berührung mit den Kathoden bringt. **(D. R. P. 118 291.)**

Verfahren und Einrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, Magnesium und anderen Metallen mit Hilfe von Quecksilberkathoden sind in **D. R. P. 184 516** beschrieben.

Zur elektrolytischen Raffination von Zink bildet man auf der verwendeten Bleianode durch zeitweilige Umkehrung des Stromes Bleisuperoxyd und begünstigt so die fortlaufende Ausfällung des Zinks. **(A. P. 998 379.)**

Zur elektrolytischen Ausfällung von metallischem Zink arbeitet man mit einer Zinksalzlösung, der man 8—30% Säure und geringe Mengen Tragantgummi zusetzt, bei einer Stromdichte von 860—8600 Amp./qm. Vorhandenes Eisen stört die Bildung glatter und glänzender Niederschläge nicht, auch ist nur seltene Regenerierung der Lösung erforderlich. Das Verfahren eignet sich zur Erzaufarbeitung sowie zum Plattieren von Aluminium und zum Galvanisieren von Draht. **(D. R. P. 322 689.)**

Ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Zink aus Zinkerzen ist ferner in **Norw. P. 32 301** beschrieben.

Zur Nutzbarmachung des auf elektrolytischem Wege erhaltenen Zinkschwammes wäscht man ihn mit Natriumnitratlösung erwärmt ihn dann noch feucht auf 100—150° und preßt unter einem Druck von etwa 1000 kg pro qcm direkt zur dichten handelsfähigen Ware. **(D. R. P. 217 632.)**

Um den elektrolytisch gewonnenen Zinkschwamm haltbar zu machen, befreit man ihn vom anhaftenden Elektrolyten und trocknet dann unter Luftabschluß. **(D. R. P. 282 234.)**

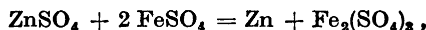
267. Zinksulfatlösung reinigen, elektrolysieren.

Deutschl. Zink-(Eisen-)vitriol 1/2 1914 E.: 17 584; A.: 26 098 dz.

Nach dem allgemeinen Gang der Zinksulfatlaugegewinnung, -reinigung (S. a. [265]) und -elektrolyse wird das durch Flotation konzentrierte Erz von möglichst hohem Zinkgehalt bei nicht zu hohen Temperaturen (um die Bildung von Zinkferrit zu vermeiden), geröstet, das zum größten Teil entschwefelte Röstgut mit Schwefelsäure behandelt, das vorhandene Eisen mit Braunstein oxydiert und zugleich mit etwa vorhandenem Arsen und Antimon mit Kalksteinmehl niedergeschlagen. Aus der Lösung entfernt man Kupfer und Cadmium mit metallischem Zink und bringt die Lauge in die Elektrolysöre, in denen das Zink auf Aluminiumblechen niedergeschlagen wird. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 29, III, 276.)**

Zur Reinigung von Zinksulfatlösungen säuert man sie an u. behandelt sie bei 70—100° mit Zink- oder Aluminium- oder Aluminium-Zinklegierungs-Pulver bei Gegenwart von Quecksilbersulfat, wobei sich die zugesetzten elektropositiveren Metalle die metallischen Verunreinigungen als Schlamm auf dem Quecksilber niederschlagen. **(E. P. 162 030 — S. a. [260], [265].)**

Ein elektrolytisches Zinkgewinnungsverfahren beruht auf der galvanischen Zersetzung einer Eisenvitriol enthaltenden Zinksulfatlauge



$$ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 = Zn + Fe_2(SO_4)_3\,,$$

wobei schwefelsaures Eisenoxyd entsteht, das aus schwachgeröstetem Zinkoxyd Zink aufzunehmen vermag, so daß Zinkvitriol und schwefelsaures Eisenoxydul entstehen:



$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 + S\,.$$

Man arbeitet mit unlöslichen Anoden aus Kohle, Platin oder Gold, an denen die Rückoxydation der Eisenoxydullösung von statten geht, so daß man wieder frisch verwendbare Extraktionslauge erhält. **(D. R. P. 42 243.)**

Ein elektrolytisches Zinkgewinnungsverfahren, beruhend auf der Umsetzung der mit Wasser angeschlämmten gerösteten Zinkerze und Röstgasen zu Zinksulfit usw., ist ferner in **D. R. P. 57 761** beschrieben.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Zinkblende umgibt man eine Zinkkathode mit der durch Laugung gewonnenen Zinkvitriollösung und die durch ein Tondiaphragma abgetrennte Eisenanode mit Eisensulfatlösung. Es soll sich so beim Schließen des Stromes auf der Zinkplatte Zink niederschlagen und gleichzeitig eine äquivalente Menge Eisen aufgelöst werden. **(D. R. P. 67 303.)**

Um das Zink elektrolytisch in fester glatter Form niederzuschlagen, verarbeitet man eine von allen Fremdmetallen befreite, konzentrierte, 37—38grädige wässerige Zinkvitriollösung in der Weise, daß man sie zuerst mit Schwefelwasserstoff sättigt, nach Entfernung der sauren Lauge das erhaltene Schwefelzink in nunmehr neutraler Zinkvitriollösung der genannten Konzentration suspendiert und mit Raffinatbleianoden und Bleistreifenkathoden elektrolysiert. Bei genügender Zirkulation der Lauge und ständiger Bewegung des Niederschlages erfolgt dann die glatte Zinkausscheidung, wobei jedoch, wenn das Bad im Liter 55—56 g freie Schwefelsäure enthält, die Kathoden aus dem Bade entfernt und vor neuerlichem Gebrauch vom anhaftenden Schwefelzink befreit werden müssen. Schließlich hinterbleibt, wenn alles Schwefelzink verbraucht ist, eine schmutziggelb gefärbte Schwefelschicht auf der Oberfläche des Bades, das dann erneuert bzw. aufgefrischt werden muß. **(D. R. P. 81 640.)**

Zur elektrolytischen Zinkgewinnung löst man das durch Röstung aus dem Erz gewonnene Zinkoxyd in der Lösung von neutralem, schwefelsaurem Aluminium oder einem Alaun, und erhält so nach den Gleichungen



$$ZnO + Al_2(SO_4)_3 = Al_2O(SO_4)_3 + ZnSO_4; \quad 2\,ZnO + Al_2(SO_4)_3 = (AlO)_2SO_4 + 2\,ZnSO_4$$

Zinksulfat und basisches Aluminiumsulfat. Letzteres wird bei der nun folgenden Elektrolyse mit unlöslichen Anoden unter dem Einfluß des anodischen Sauerstoffes wieder regeneriert und kehrt in den Kreislauf zurück, während sich an der Kathode reines Zink abscheidet. **(D. R. P. 88 202.)**

Ein elektrolytisches Zinkgewinnungsverfahren aus Sulfatlösungen ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte der Platinanode an der ganzen Oberfläche oder an einzelnen Stellen ein Vielfaches der Stromdichte an der Kathode beträgt. **(D. R. P. 162 785.)**

Bei der elektrolytischen Ausscheidung von metallischem Zink in kompakter Form elektrolysiert man Zinksulfatlösungen ohne Diaphragma mit massiven Bleisuperoxydanoden, die entweder in Form kompakter Stücke, ohne Metallunterlage oder mit einer Unterlage aus einem unangreifbaren Nichtleiter zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit des Superoxydes angewendet werden. Man vermag so auch aus stark sauren, relativ konzentrierten Lösungen das zinkoxydfreie Zink krystallinisch auszuscheiden. **(D. R. P. 195 033.)**

Bei der elektrolytischen Zinkgewinnung unter Anwendung unlöslicher Anoden, verbunden mit gleichzeitiger Verwertung des Bleianodenmateriales in Form von Superoxyd gewinnt man die besten Ausbeuten an letzterem, wenn man einer 7,5proz. strömenden Lösung von 99,25% Zinksulfat, 0,75% Natriumchlorat zusetzt und mit einer Stromdichte von 1 Amp./qcm elektrolysiert. Es bildet sich unter dem Einfluß der an der Anode auftretenden Chlorationen Bleichlorat, das mit Schwefelsäure Bleisulfat liefert, das dann seinerseits nach der Gleichung



$$PbSO_4 + SO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4$$

mit den vorhandenen SO_4-Ionen unter Superoxydbildung reagiert. Gleichzeitig scheidet sich dichtes silberweißes bleifreies Zink aus. Ebenso läßt sich durch Zusatz von Chromat die Zinkabscheidung mit der Herstellung von Bleichromat verbinden. **(J. Rontschewsky, Z. f. Elektrochem. 7, 21 u. 29.)**

Bei der elektrolytischen Ausscheidung von Zink aus einer Zinkvitriollösung mit Bleianoden reinigt man letztere, wenn sich ein polarisierter Gegenstrom bemerkbar macht, in der Weise, daß man sie nach Entfernung der Arbeitskathoden gruppenweise als Kathoden in den Stromkreis einschaltet und vorübergehend Hilfsanoden in das Bad einführt. **(D. R. P. 264 071.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus den Laugen chlorierend gerösteter Kiesabbrände entfernt man zunächst die Schwefelsäure unter Zusatz von Kochsalz durch Ausfrieren, fällt das Zink mit Kalkstein, bereitet aus der Fällung mit Schwefelsäure Zinksulfatlauge und elektrolysiert diese. Es läßt sich so ein hüttenmännisch nicht aufarbeitbares, nur 6—7% Zink enthaltendes Material verwerten. **(D. R. P. 233 252.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Zinkgewinnung aus manganhaltiger Sulfatlauge unter Verwendung von Diaphragmen, wobei die im Anodenraum entstehenden Oxydationsprodukte des Mangans benutzt werden, um beim Auflösen des Ausgangsproduktes die Umwandlung des gelösten Ferrosulfats zu Ferrisulfat unter Rückbildung des vor der Elektrolyse vorhandenen Mangansulfats zu bewirken, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse unter zur Bildung leicht löslicher höherer Oxydationsprodukte des Mangans im Anodenraum günstigen Bedingungen, wie starke Acidität, dauernd hohem Zinkgehalt im Vergleich zum Mangangehalt, Anwesenheit von Sulfaten, z. B. der Alkalien, und hoher anodischer Stromdichte ausgeführt wird. **(D. R. P. 310 846.)**

268. Zinkchloridnaß- und -schmelzfluß-, Zinksulfidelektrolyse.

Über die Chlorzinkelektrolyse und die durch Anwesenheit organischer Substanz in der Chlorzinklauge bedingte Säurebildung in den ersten Stadien der Elektrolyse, wodurch das kathodische Zink wieder aufgelöst wird und die Vermeidung des Mißstandes durch Ausschaltung jeder Berührung der Lauge mit organischen Substanzen während ihrer Herstellung siehe **E. Günther, Metall u. Erz 10, 206.**

Um zu verhindern, daß sich bei der Elektrolyse von Zinksalzlösungen das Metall schwammig ausscheidet, setzt man der neutralen oder schwachsauren Lauge verdünnte Halogenlösung oder die Lösung von freier unterhalogenischer Säure zu bzw. übersättigt, um letztere zu erzeugen, die Lauge mit Halogengas bzw. setzt solche organische Halogensubstitutionsprodukte zu, die wie die wasserlöslichen Glycerinchlorhydrine ihr Halogen leicht gegen Wasserstoff austauschen. **(D. R. P. 66 592.)**

Zur Gewinnung von Zink mit Chlor als Nebenprodukt röstet man die sulfidischen Erze mit Kochsalz chlorierend, setzt soviel Calciumchloridlauge zu der Röstproduktlauge, als zur Umwandlung der vorhandenen Schwefelsäure in Gips nötig ist, zu, filtriert die nunmehr Zinkchlorid und wieder Kochsalz enthaltende Lösung vom Calciumsulfat, konzentriert das Filtrat zur Gewinnung des Chlornatriums in fester Form und unterwirft die Zinkchloridlauge der Elektrolyse mit Zinkkathoden und Kohlenanoden, wobei an letzterem Chlor frei wird, das verflüssigt oder als Chlorkalk oder Chlorat in den Handel kommt. Bei Gegenwart anderer Metalle fällt man diese nach der Röstung vor der Weiterverarbeitung aus, so z. B. das Eisen mit Calciumcarbonat und Luft, Kobalt, Mangan und Nickel in Form der Oxyde durch Chlor und das Kupfer mit Eisen. **(D. R. P. 84 579.)**

Die elektrolytische Gewinnung von Zink mit Chlor als Nebenprodukt in besonderer Apparatur, besonders was Elektrodenanordnung anbetrifft, ist in **D. R. P. 91 513** beschrieben.

Zur Gewinnung von Zink elektrolysiert man Zinkchloridlösungen in der Wärme mit Blei- oder Schwefelbleianoden und erhält so in der durch ein Diaphragma geteilten Zelle an der Kathode metallisches Zink und an der Anode Chlorblei. Durch eine besondere Anordnung verhindert man die Diffusion des Chlorbleis zur Kathode. **(D. R. P. 101 177.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Zink arbeitet man in zwei getrennten Bädern, von denen das erste im Sinne des **D. R. P. 67 303** mit einer löslichen Eisenanode unter Benutzung des in der zweiten Zelle entwickelten Chlorgases auf eine Spannungsdepression hinwirkt. In der ersten Zelle ist Eisenchlorürlösung, in der zweiten Zinkchloridlösung enthalten. **(D. R. P. 104 110.)**

Bei der elektrolytischen Zinkgewinnung suspendiert man in dem Zinksulfat- oder -chloridelektrolyten feinverteiltes Calciumcarbonat, das in dem rasch zu bewegenden Elektrolyten in Sulfat bzw. Chlorid übergeht, wobei sich das Zink an der Kathode gut abscheidet. **(A. P. 1 163 911.)**

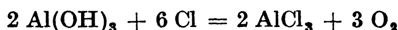
Zur elektrolytischen Abscheidung von Zink verwendet man als Elektrolyt ein Gemisch von 750 ccm Zinkfluoridlösung mit einem Gehalt von 500 g ZnF_2 und 1500 ccm Zinksulfatlösung mit einem Gehalt von 873 g Zinkvitriol nebst 500 ccm reinem Wasser. **(D. R. P. 244 930.)**

Elektrolyse geschmolzener Zinksalze. Um die durch Auftreten von Wasser bzw. Zinkhydroxyd im Elektrolyten auftretenden Störungen bei der Elektrolyse von geschmolzenem Zink chlorid oder Zinkbromid zu vermeiden, setzt man dem Elektrolyten Aluminiumchlorid-Kochsalz zu.



$$2\,AlCl_3 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 6\,HCl; \qquad 2\,AlCl_3 + 3\,Zn(OH)_2 = 2\,Al(OH)_3 + 3\,ZnCl_2,$$

Das gebildete Aluminiumhydroxyd stört den elektrolytischen Prozeß nicht, und wird im Laufe der Elektrolyse vermutlich nach folgender Gleichung



$$2\,Al(OH)_3 + 6\,Cl = 2\,AlCl_3 + 3\,O_2$$

wieder rückgebildet. Der gebildete Sauerstoff entweicht, soweit er sich nicht mit den Kohlenanoden zu Kohlensäure verbindet. **(D. R. P. 263 942.)**

Zur Entwässerung von Zinkchlorid, das zur elektrolytischen Schmelzflußelektrolyse dienen soll, erhitzt man es im Vakuum bis zu seinem Schmelzpunkt. **(D. R. P. 120 970.)**

Die elektrolytische Reduktion metallischer Sulfide, besonders des Zinksulfides, in Kieselfluorwasserstoffsäure als Elektrolyt ist in **A. P. 846 642** beschrieben.

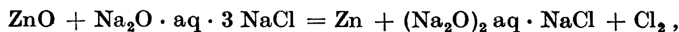
Zur Gewinnung von Zink durch Elektrolyse aus Mischungen von Zinksulfid mit geschmolzenem Zinkchlorid führt man einen Teil des Zinksulfides dem Elektrolysiergefäß zu, behandelt einen anderen Teil in einem anderen Gefäß zwecks Überführung in Zinkchlorid mit Schwefelchlorid, bringt jenes ebenfalls in das Elektrolysiergefäß und scheidet bei geeigneter Temperatur das Zink aus, während das Schwefelchlorid, das zugleich entsteht, in den Betrieb zurückgeht. Bei Verarbeitung eisenhaltiger Zinksulfide entfernt man das Eisen nach **E. P. 26 813/1905** durch fraktionierte Elektrolyse. **(D. R. P. 245 683.)**

269. Zinkatelektrolyse. Alkalische und neutrale Elektrolyten.

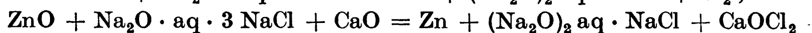
Bei der elektrolytischen Zinkgewinnung kann man Ammoniak und Ammoniumcarbonat als Lösungsmittel für das Zink oder Zinkoxyd des Rohmateriales auch durch Ätzalkalien ersetzen und das erhaltene Zinkoxydalkali unter Verwendung von Eisenanoden elektrolysieren. **(D. R. P. 29 900 und 82 864.)**

Über Gewinnung von Zink durch elektrolytische Zerlegung des aus schwefelfreiem, geröstetem Zinkerz mit Natron und 3—4% Kohlepulver erhaltenen Natriumzinkates siehe **D. R. P. 49 682.**

Zur Aufarbeitung armer Zink- und Bleierze behandelt man sie mit Alkalilösung und leitet die Lauge in beständigem Strom von gleichbleibender Konzentration zu den durch ein Diaphragma von den Anoden getrennten Kathoden einer Zersetzungszelle, an denen sich das Metall metallisch ausscheidet. Befindet sich in der Anodenzelle eine kochsalzhaltige Chloridlösung, so erhält man zugleich freies Chlor oder Chlorsauerstoffverbindungen, so z. B. wenn man der Anode zugleich alkalische Erden zuführt, unterchlorigsaure Salze:



$$ZnO + Na_2O \cdot aq \cdot 3\,NaCl = Zn + (Na_2O)_2\,aq \cdot NaCl + Cl_2\,,$$



$$ZnO + Na_2O \cdot aq \cdot 3\,NaCl + CaO = Zn + (Na_2O)_2\,aq \cdot NaCl + CaOCl_2$$

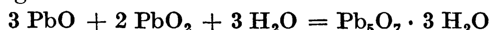
die weiter elektrolytisch zu Chlorat oxydiert werden können. **(D. R. P. 62 946.)**

Zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink, Alkali und Chlor arbeitet man mit einer elektrolytischen Zelle, die zwischen Anoden- und Kathodenraum, also zwischen zwei Diaphragmen noch einen dritten mittleren Raum enthält, den man ebenso wie den Anodenraum mit schwefelsaurem Natron beschickt, während der Kathodenraum alkalische Zinklösung enthält. Daselbst wird dann Zink abgeschieden, während der Gehalt der Lösung an Natron konstant bleibt, so daß nur in dem Maße als das Zink abnimmt, neues Zinkmaterial zugeführt werden muß. Die im mittleren Raum entstehende Natronlauge wird regelmäßig entfernt und kann durch Eindampfen vom Glaubersalz getrennt werden. **(D. R. P. 95 720.)**

Bei der Zinkabscheidung aus alkalischen Lösungen (in Anlehnung an das Verfahren des **D. R. P. 80 300**) kann die Wasserstoffentwicklung vermieden werden, wenn man das Natriumamalgam in einem, eine ätzalkalische Zinkoxydlösung enthaltenden Gefäß mit Eisen oder Zink in Berührung bringt, wobei das Natrium oxydiert und das gebildete Zink ohne Wasserstoffentwicklung auf dem Metall niedergeschlagen wird. Die Einrichtung, mittels der das eintauchende Metallstück in Bewegung erhalten wird, ist in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 88 443.)**

Zur elektrolytischen Behandlung von sulfidischen Blei-Zinkerzen fällt man aus den alkalischen Laugen mit einer Spannung von 1,5—1,8 Volt zuerst das vorhandene Blei vollständig aus, dann mit einer Spannung von 2,25—7 Volt den größten Teil des Zinks, das als hartes, dichtes, zugfestes Metall erhalten wird. Die Zusammensetzung der Erze kann in weiten Grenzen schwanken. Die Laugen sind monatelang weiterbenützbar, wenn die Erze auch Arsen und Mangan enthielten. **(C. A. Burleigh,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1616.)**

Zur Gewinnung von reinem Zinkoxyd aus Rohoxyden, die neben Zinkoxyd noch Bleioxyd enthalten, laugt man das Blei aus dem Rohoxyd mit einer Lösung von Ätzkali aus, elektrolysiert diese Lösung mit Verwendung unlöslicher Elektroden und erhält an der Kathode Bleischlamm und an der Anode eine unlösliche Bleiverbindung, während zu gleicher Zeit die in nahezu reine Ätzkalilösung rückverwandelte Laugungsflüssigkeit zur Auslaugung von frischem Rohoxyd dienen kann. Die an der Anode abgeschiedene Bleiverbindung ist kein Superoxyd, sondern vermutlich nach der Gleichung



$$3\,PbO + 2\,PbO_2 + 3\,H_2O = Pb_5O_7 \cdot 3\,H_2O$$

dadurch entstanden, daß bei ihrer Bildung auf chemischem Wege noch Blei aus der Lösung herausgenommen wurde, das durch den elektrischen Strom zur Abscheidung kam. **(D. R. P. 271 136.)**

Ein Verfahren zur Elektrolyse von Zinklaugen mit unlöslichen, durch eine poröse Scheidewand von der Kathode getrennten Kohlenanoden und unter Sättigung der Anodenflüssigkeit mit schwefliger Säure ist dadurch gekennzeichnet, daß die kathodische Zinklauge zur Verhinderung der Bildung von Zinksulfiden (aus H_2S, dieser gebildet aus SO_2 und kathodischen Wasserstoff) und Zinkschwamm durch suspensierten Kalk oder Kreide dauernd neutral gehalten wird. **(D. R. P. 182 736.)**

Zur Gewinnung von Zink, Kobalt und anderen wertvollen Bestandteilen aus Kupferablaugen auf elektrolytischem Wege neutralisiert man während der Elektrolyse gebildetes Chlor oder Säure, die im Bade nicht gebunden werden, andauernd mit Metallen, Metalloxyden oder Oxydhydraten und erhält so pro Ampèrestunde und 80—90proz. Stromausnutzung 1 g Zink, das einige Prozente Eisen und etwas Kupfer und Kobalt als wertvolle Nebenprodukte enthält. Die Lauge wird nach beendigter Elektrolyse, um sie in die Flüsse ableiten zu können, mit Wasser verdünnt und von den so ausgefällten Eisenverbindungen filtriert. **(D. R. P. 280 525.)**

270. Zinkverarbeitungsabfälle. Schlacken- und Kiesabbrandverwertung.

Die Verfahren zur Gewinnung von Zink aus Abfällen sind im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 204** zusammengestellt.

Zur Aufarbeitung von Zinkhüttennebenprodukten auf Zink und Nebenmetalle arbeitet man nach **F. Juretzka** nach dem nassen, mechanischen oder dem nassen, chemischen Verfahren, die wieder weiter kombiniert werden mit dem trockenen, pyrochemischen Verfahren. Nähere Angaben finden sich in **Metall u. Erz 12, 64** u. **94.**

Über die Zugutemachung schwer oder nicht verhüttbarer Zinkerze, zinkhaltiger Zwischenprodukte und Abfallprodukte (blendische Bleiglanze, schwerspathaltige Zinkblende, blendische Pyrite, kieselsäurehaltige arme Zinkerze und Verzinkereiabfälle) siehe **W. Borchers, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 636.**

Die schwierige Entfernung des Zinks aus Kiesabbränden, eine praktisch heute noch ungelöste Aufgabe, kann nach **P. Uebbingan, Metall u. Erz 10, 607,** entweder durch reduzierendes Verschmelzen im elektrischen Ofen oder auf Grund unveröffentlichter Versuche von **K. Bornemann** durch reduzierendes Rösten der Kiesabbrände in einem Vakuumofen erfolgen. Es entsteht hierbei ein Eisenschwamm und Zink als Staub oder als kompaktes Metall, so daß das Zinkoxyd keinen Anlaß zu Störungen zu geben vermag. Man verfährt in der Weise, daß man die zinkhaltigen Pyrite nochmals abröstet, die zerkleinerten Rückstände mit Teer oder Pech bei etwa 600° brikettiert, wobei schon teilweise Reaktion eintritt und die Briketts schließlich im Vakuumofen bei 1000—1100° völlig zu Eisenschwamm reduziert, den man durch magnetische Aufbereitung reinigt, während das abdestillierende Zink in geeigneten Vorlagen kondensiert wird.

Ein Verfahren zum Entzinken zinkhaltiger Kiesabbrände ist dadurch gekennzeichnet, daß man sie vor dem nochmaligen Rösten mit einer dem Zinkgehalt entsprechenden Menge 60grädiger Schwefelsäure 1—2 Tage auf Haufen liegen läßt, und sie dann 5—6 Stunden bei schwacher Rotglut röstet. Da die Rückstände dann weniger als 1% Zink und weniger als 0,5% Schwefel enthalten, sind sie direkt als Eisenerz verkäuflich. **(D. R. P. 142 933.)**

Ein Verfahren zur wirtschaftlichen Gewinnung des Zinks und anderer wertvoller Begleitmetalle aus Bleiofenschlacken durch Behandlung des Ausgangsstoffes mit Schwefel- oder Salzsäure und nachfolgende Röstung des die Kieselsäure in gequelltem Zustande enthaltenden festen Produktes unterhalb der Zersetzungstemperatur des Zinksalzes mit oder ohne Zusatz von Steinsalz, wodurch die einfache Auslaugung der wertvollen Sulfate oder Chloride mit Wasser ermöglicht wird, ist in **D. R. P. 154 518** beschrieben.

Zur Gewinnung von Zinkoxyd aus Rohstoffen, die das Zink in sulfidischer und oxydischer Form enthalten, leitet man flüssige zinkhaltige Schlacken der Blei- und Kupferhütten durch eine in einem Ofen aufgeschichtete Säule von Kohlenstücken und bläst gleichzeitig Luft ein, so daß ein Teil des Kohlenstoffes verbrannt und das Zink zu Zinkoxyd oxydiert wird, welch letzteres man aus den Abgasen wie üblich abscheidet. **(D. R. P. 209 244.)**

Über die Gewinnung von Zinkoxyd aus den auf Halden angesammelten, etwa 10% Zink enthaltenden Blei-Windofenschlacken mit einer Ausbeute von 50% des Zinks neben gewissen Mengen Blei und Speise, die silberhaltig ist, siehe **H. B. Pulsifer, Metallurg. Chem. Eng. 13, 783.**

Ein Verfahren zum Entzinken und Nutzbarmachen von Kiesabbränden für die Eisenerzeugung, durch Verschmelzen ist in **D. R. P. 178 103** beschrieben.

Zur Gewinnung von Zink, aber auch von Blei, Antimon, Arsen aus Blei- und Kupferverhüttungsschlacken bläst man zugleich mit einem Luftstrom Kohlenstückchen oder -staub oder Kohlenwasserstoffgas durch die feuerflüssigen Schlacken. **(D. R. P. 232 479.)**

Die Entzinkung von Schlacken der Blei- und Kupferverhüttung mit Reduktions- und Reaktionsstoffen in einem kontinuierlich betriebenen Ofen mit abwärts gerichtetem Gasdurchgang, durch die auf durchlässigem Rost liegende Beschickung ist in **D. R. P. 263 413** beschrieben. Vgl. auch **D. R. P. 268 427**: Zinkabscheidung durch Verblasen von zinkhaltigem, mit Brennstoffen und Reaktionsstoffen versetztem Material.

Oder man schmilzt die Schlacken in einem Schachtofen und setzt ihnen kohlenstoffhaltige Körper als Entzinkungs-, metallisches Eisen als Reduktions- und basische Stoffe (Kalk oder Kalkstein) als Reaktionsmittel zu. Letztere sind unter Umständen auch allein ohne Reduktionsmittel anwendbar und es erscheint dann zweckmäßig, so viel Kalk zuzusetzen, daß die entzinkte Schlacke schließlich 25—35% CaO enthält. Wenn die ganze Masse ins Schmelzen geraten ist, beginnt die Entwicklung der Zinkdämpfe, die durch Umrühren der Masse beschleunigt werden kann, und man erhält durch besondere Zuführung von Luft Zinkoxyd, das aufgefangen wird. **(D. R. P. 261 307.)** Nach dem Zusatzpatent **D. R. P. 261 800** fällt man aus bleihaltigen Erzen und Schlacken das Blei durch metallisches Eisen aus, was in der Weise geschehen kann, daß man die verflüssigten Erze oder Schlacken durch ein aus Eisen zusammengesetztes Filter filtriert. Bei der weiteren Aufarbeitung nach dem Verfahren des Hauptpatentes gewinnt man dann ein praktisch bleifreies Zinkoxyd.

Zur Verarbeitung von Zinkschlacken reduziert man sie mit dem auf dem Ofenherd aus einer Mischung von Koks und Ton erzeugten Kohlenoxyd; der entweichende Zinkdampf wird bei niedriger Temperatur wieder zu Zinkoxyd oxydiert. Aus dem Kohlensäure und Zinkoxyd enthaltenden Dampfgemisch wird dann das Zinkoxyd in einem Sackhaus wie üblich gesammelt. **(A. P. 1 155 628.)**

Man kann die Schlacken oder Abbrände auch mit Hypochloritlauge oder zur Verbilligung des Verfahrens mit Salzsäure oder mit Kochsalz in verdünnter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlor auslaugen und gewinnt, wenn man die Abbrände überdies mit Manganerz vermischt, das Zink aus den Rückständen bis auf einen Restgehalt von unter 1%, so daß die entzinkten Abfälle dann ohne weiteres auf Eisen verhüttet werden können. **(D. R. P. 312 384 und 320 066.)**

271. Sack- und Zinkstaub-, Gekrätz- und Muffelrückstandverarbeitung.

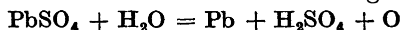
Über die Aufarbeitung von Sackhausstaub, der 38,6% Zinksulfat, 14,6% Zinkoxyd, 8,2% Blei, 6,2% Arsen, 5,0% Eisen und wenig Kupfer neben Spuren Gold enthält, verfährt man nach **E. H. Leslie** in der Weise, daß man den Staub in der von **C. J. Reed** angegebenen Drehtrommel mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,20 behandelt, die geklärte Lösung bis zur Sättigung

eindampft, das innerhalb 8 Tagen auf Bleiplatten auskrystallisierende Zinksulfat zur weiteren Reinigung noch einmal in schwacher Schwefelsäure löst, die Lösung nach Zusatz von etwas Zinkstaub mit Luft rührt, um Kupfer und andere Verunreinigungen niederzuschlagen und die schließlich filtrierte Zinkvitriollösung mit Bleischlamm als Anode und Aluminium als Kathode elektrolysiert. Der nach der Gleichung



$$ZnSO_4 + Pb = PbSO_4 + Zn$$

erhaltene, mit Bleisulfat überzogene Zinkschwamm wird in einer anderen Zellenreihe als Kathode mit einer Bleianode im umgekehrten Strom nach der Gleichung



$$PbSO_4 + H_2O = Pb + H_2SO_4 + O$$

elektrolytisch vom Bleisulfat befreit, wobei der Sauerstoff, der ein Viertel der Gewichtsmenge vom Zink ausmacht, als Nebenprodukt gewonnen werden kann. Nach 48 Stunden erhält man so 93% des Zinkgehaltes des Sackhausstaubes in Form $1^1/_2$ mm dicker, sehr fester, feinkrystallinischer Platten mit einer Metallreinheit von 99,98%. Dieses **Hering**sche Elektrolysierungsverfahren ermöglicht es den bisher nicht verarbeitbaren Sackhausstaub nutzbringend verwerten zu können. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 321.**)

Ein Verfahren zur Abscheidung des Zinkstaubes aus den Zinkmuffelgasen, bei gleichzeitigem Auffangen und Ausnutzen der letzteren für die Beheizung des Zinkofens ist in **D. R. P. 229 648** beschrieben.

Zur Gewinnung von metallischem Zink aus Zinkstaub (Poussière) oder aus den oxydhaltigen Zinkprodukten: Schmelz und Traß, die sämtlich neben den Zinkteilchen wechselnde Gemenge anderer Metalle enthalten und mit einer Zinkoxydschicht überzogen sind, löst man die das Zusammenschmelzen der Teilchen verhindernde Haut mit wässeriger, sehr verdünnter Salzsäure ab, entfernt die erhaltene Lauge, wäscht den Zinksatz und preßt oder verschmilzt die Masse zu metallischem Zink. (**D. R. P. 248 750.**)

Über ein Verfahren der Gewinnung von metallischem Zink aus Zinkstaub, den man in einem Drehofen mit Flußmitteln, wie Zinkchloridverbindungen, allein oder zusammen mit Alkalichloriden erhitzt, siehe **D. R. P. 326 593.** Das Verfahren soll sich besonders zur Aufarbeitung gemischter Erze eignen, aus denen man auf diesem Wege in einem Arbeitsgange das Blei abscheiden kann.

Zur Erzeugung von Zinkstaub als Selbstzweck braucht man nur elektrolytisch, z. B. durch Zusatz kleiner Mengen von Kupfer- oder Arsensalzen zum Elektrolyten erzeugten Zinkschwamm zu trocknen und zu pulvern. Übrigens bildet sich der Zinkschwamm auch, wenn man von unreinen Zinklösungen ausgeht, und vor allem dann, wenn man Natriumzinkatlösungen elektrolysiert, die aus Ätznatron und Zinkoxyd leicht herstellbar sind. (**Angew. Chem. 1917, III, 102.**)

Zur Aufarbeitung von Flugstaub oder arsenhaltigem Erz, das Eisen und Zink enthält, verwandelt man die in dem Material vorhandenen Basen mit genügenden Schwefelsäuremengen in normale Sulfate, dampft zur Trockne, erhitzt zur Verflüchtigung des Arsens und röstet nur bei einer solchen Temperatur, daß höchstens ein kleiner Teil des Zinks unlöslich wird; den Rückstand extrahiert man mit Wasser. (**A. P. 1 198 095.**)

Zur Nutzbarmachung der Zinkmuffel- oder -retortenrückstände verwendet man sie mit armem, zinkhaltigem Gut zusammen und erhitzt das Gemisch ohne weiteren Zuschlag an Brennstoff in einem Fortschauflungsofen, so daß allmähliche Reduktion des Zinkoxydes stattfindet und gleichzeitig Zinkdämpfe zur Entwicklung gelangen, die sich in der rückwärtigen Ofenregion wieder zu Zinkoxyd oxydieren. Das angereicherte Material wird dann wie üblich verarbeitet. (**D. R. P. Anm. St. 9874, Kl. 40 a.**)

Die Entzinkung gewisser Erze oder Muffelrückstände in großen Mengen des Gutes in einem Arbeitsgange mit kurzer Verblasezeit ist in **D. R. P. 210 459** beschrieben.

Zur Aufbereitung von Zinkmuffelrückständen scheidet man das Material, das meistens weniger als 1% Blei und kaum 40—50 g Silber pro Tonne neben Zink, Eisen und Schwefel enthält, zunächst magnetisch und entfernt so 26% an Zink, Blei, Eisen, Schwefel und Silber zusammen. Die zurückbleibenden 74% des unmagnetischen Anteiles, enthaltend 3,8% Zink als Sulfid, 4,6% Eisen, 0,71% Blei, 5,12% Schwefel und 16 g Silber pro Tonne, sind geeignet, wie üblich, naß aufbereitet zu werden, da der vorhandene Schwefelgehalt genau zur Bindung der Metalle zu Sulfiden ausreicht. **Lindt** weist in **Metall u. Erz 10, 347** einen Weg, um die Muffelrückstände zwecks Gewinnung des Zinders wie auch die Metalle mit Benutzung der elektromagnetischen Aufbereitung aufzuarbeiten. Vgl. **D. R. P. 263 300.**

Zur Salmiakgekrätzaufarbeitung zwecks Wiedergewinnung der Chloride und zur Herstellung eines auf Zink verarbeitbaren Rückstandes destilliert man aus einer Retorte, die das Gekrätz enthält, und fängt in einem genau temperierten Kondensator über dem Kondensationspunkt der Ammoniumchloriddämpfe und nahe dem Siedepunkt, jedenfalls über dem Schmelzpunkt des Chlorzinks die Dämpfe des letzteren auf, die sich hier verflüssigen und aus dem Kondensationsgefäß beständig abgezogen werden können. Die Salmiakdämpfe werden zusammen mit der kleinen Menge Chlorzink, die nicht zum Schmelzen gelangt ist, in ein geeignetes Absorptionsgefäß übergeführt. (**D. R. P. 263 440.**)

272. Industrielle Zink- und Zinkoxydabfälle, Cyanidlaugereirückstände entzinken.

Ein Verfahren der Aufarbeitung von Galmeirückständen und Abfällen auf Zinkoxyd, beruhend auf der Flüchtigkeit des Chlorzinks in der Glühhitze und seiner Kondensierbarkeit, ist dadurch

gekennzeichnet, daß man die Abfälle mit der entsprechenden Menge Kaliendlauge eingedampft zur Weißglut erhitzt. **(A. Gurlt, Dingl. Journ. 235, 472.)** Vgl. **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1867, 276.**

Zinkoxydhaltige Abfälle werden zur Gewinnung eines Zinkelektrolyten zweckmäßig mit Magnesiumchloridlösung ausgelaugt. **(D. R. P. 64 435.)**

Zur Zugutemachung von zinkhaltigem Gut unter gleichzeitiger Ausnützung des in Zinkhüttenrückständen enthaltenen Zink- und Kohlenstoffgehaltes erhitzt man z. B. 100 T. des Gutes von 10% Zinkgehalt und 20 T. Zinkrückstände, von 2% Zink- und 22% Kohlenstoffgehalt ohne weitere Zusätze in Fortschaufelungsöfen. **(D. R. P. 180 981.)**

Zur Aufarbeitung von Materialien, die Zink oder Zinkoxyd enthalten, erhitzt man sie mit Chlorzinklösung auf höhere Temperatur, kühlt ab, verwendet die abgeschleuderte Lösung wieder zur Auslaugung und behandelt den Zinkoxyd-Zinkchloridniederschlag mit Wasser, wodurch man weitere zur Auslaugung verwendbare Chlorzinklösung und einen im wesentlichen aus Zinkoxyd und wenig Zinkchlorid bestehenden Rückstand gewinnt, der dann durch Kalkmilch oder Natronlauge in reines Zinkoxyd umgewandelt wird. Vorhandenes Zinkmetall wird bei diesem Verfahren unter Wasserstoffentwicklung gelöst, den man wegen seiner Reinheit auffangen und verwerten kann. **(D. R. P. 254 443.)**

Zur Wiedergewinnung des Zinkes aus den Rückständen der Cyanidlaugerei bedient man sich der Destillation nur dann, wenn das Präzipitat einen hohen Prozentgehalt an Zink aufweist. Sonst, und dies ist meist der Fall, wenn man Rückstände der Silberlaugerei verarbeiten soll, schließt man auf Grund der Untersuchungen von **Sulmann** und **Teed, Pickard** und **Magenau** nach **G. H. Clevenger** in Öfen bzw. Kondensationsanlagen nach Konstruktionen von **Faber du Faur** bzw. **A. B. de Saules,** das Zinkpräzipitat unter Zusatz von Probierblei und Kohle in einer erhitzten Graphitretorte auf. Bei der Aufarbeitung geringhaltiger Goldlösungen ist jedoch ein beträchtlicher Zinküberschuß nötig und man erhält dann ein Präzipitat, das genügend Zink enthält, um es vor der Einschmelzung durch Destillation entfernen zu können. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 3.)**

Zur Ausscheidung von Eisen und Schwefeleisen schmilzt man die Zinkrückstände in Tiegeln, zerkleinert den erhaltenen Regulus und entfernt das Eisen auf magnetischem Wege. **(D. R. P. 31 531.)**

Zur Entzinkung zinkhaltiger Stoffe, z. B. verzinkten Eisenbleches, leitet man Schwefligsäuregas in konzentrierter oder in Form gewisser Verbrennungsgase in verdünntem Zustande über die Abfälle, während man sie gleichzeitig mit Wasser berieselt oder den Gasen Wasserdampf beimischt. Dadurch, daß das Zink zufolge seiner Stellung in der elektrischen Spannungsreihe der Metalle die größere Anzahl der Metalle aus seiner Lösung zu verdrängen vermag und sich überdies in Schwefeldioxyd leicht löst, ermöglicht dieses Verfahren die Verwertung der verzinkten Eisenabfälle für den Hüttenbetrieb und überdies die Gewinnung des Zinks. **(D. R. P. 250 283.)**

Zum Entzinken etwa 9% Zink enthaltender verzinkter Eisenabfälle kocht man sie mit je 20% Kochsalz und Natriumbisulfat und erhält eine Eisen und Mangan nur in Spuren enthaltende Zinkchloridlösung, die zur Herstellung von Lithopon dienen kann, ferner reines Eisen, Natriumsulfat und Kochsalz. **(D. R. P. 252 196.)**

Vgl. das Verfahren zur Abscheidung des Zinks aus zinkhaltigen Legierungen, die man verflüssigt absatzweise in einem heißen Raum zerstäubt und so das abdestillierende Zink und die rückständigen Metalle für sich gewinnt nach **D. R. P. 294 287.**

Zur Wiedergewinnung von Zink aus Zinkkabeln oder -leitungsdrähten schmilzt man das Material in einer indifferenten Atmosphäre bis zum Abschmelzen des Zinks und bis zur Verkohlung der begleitenden Isolierstoffe, die man dann nach völliger Zermürbung abtrennen kann, worauf das Zink einfach umgeschmolzen wird. **(D. R. P. 312 138.)**

Über Gewinnung von Zink aus Zinkblechabfällen, alten Platten für Zinkätzungen, Stäben, aus galvanischen Zinkelementen usw. durch Umschmelzen siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 329.**

273. Cadmium (Indium).

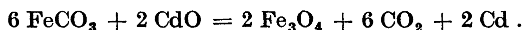
Jensch, E., Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Stuttgart 1898.

Das Cadmium (Cd) mit dem Atomgewicht 112,4, dem spez. Gewicht 8,64, dem Schmelzpunkt 322° und dem Siedepunkt 778° (die Verdampfung beginnt jedoch schon bei 300°, im Vakuum bei 156°) wurde 1817 gleichzeitig von **Stromeyer** und **Hermann** entdeckt. Es findet sich selbständig in dem seltenen Gremockit, vor allem aber als steter Begleiter des Zinks in den Zinkerzen, und zwar als Sulfid in der Zinkblende, als Carbonat im Galmei in der Menge von etwa 0,1—1%.

Gewonnen wird das Cadmium aus den Zinkerzen, aus dem Schlamm der Lithoponfabriken, aus Ofenansätzen usw. Fast alles Cadmium stammt aus Schlesien, neuerdings wird es auch in Nordamerika in größerem Maßstabe hergestellt. Cadmium ist leichter flüchtig als Zink, es destilliert also bei der Verarbeitung der Zinkerze am Anfang über. Der zuerst in den Kondensationsräumen niedergeschlagene Zinkstaub, der „Anfangspoussière" enthält 3—8% Cadmium. Zur Anreicherung des Metalles erhitzt man ein gut angefeuchtetes Gemenge des Zinkstaubes mit 50% Reduktionskohle 22 Stunden in Zinkmuffeln auf Rotglut und fängt das Destillat (Cadmium und Zink neben ihren Oxyden) in Blechdüten auf. Das Produkt enthält nun 75% Cadmium und wird im Gemenge mit 40% Holzkohle oder 60% reinem Zinder, gut angefeuchtet, aus stark

geneigter gußeiserner Retorte mit für das Cadmium bestimmter leerer Vorlage destilliert. **Nach** mehrmaliger Destillation erhält man ein Produkt von 99,5% Reinheit, das in Stangenform gegossen wird.

Bei diesem trockenen Verfahren geht viel Cadmium verloren. Es werden aus dem Zinkstaub nur 30—32% des darin enthaltenen Metalles ausgebracht, ca. 49% gehen durch Verdampfung in die Muffeln, ca. 21% bleiben im Rückstand. Die Reduktion kann anstatt mit Koks auch mit metallischem Eisen, Ferro- oder Mangancarbonat oder Eisenoxalat in eisernen Muffeln nach dem Verfahren von **R. Biewend** geschehen:



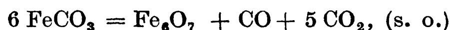
$$6\,FeCO_3 + 2\,CdO = 2\,Fe_3O_4 + 6\,CO_2 + 2\,Cd\,.$$

Unter den Gewinnungsmethoden des Cadmiums auf nassem Wege sind die elektrischen Verfahren zur Darstellung des Cadmiums aus dem Schlamm der Lithoponefabriken, der 30—70% Cadmium enthält, die wichtigsten. Der Schlamm, der außerdem noch Kupfer, Zink, Arsen, Blei enthält, wird nach dem Trocknen zu Anodenplatten geformt und in einer Lösung von Cadmiumchlorid oder -sulfat elektrolysiert. Auch können die Lithoponlaugen in Bleigefäßen mit Bleikathode und Zinkanode elektrolysiert werden.

Cadmium wird zur Herstellung von Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt, als Lot für Aluminium und Zink zu galvanischen Überzügen verwendet. Sein Amalgam dient in der Zahntechnik als Masse, die, frisch bereitet, weich und formbar ist und in kurzer Zeit erhärtet, sein Sulfid ist die Malerfarbe Cadmium- oder Neapelgelb. Sein Chlorid wird in der Färberei und Kattundruckerei, das Bromid und Jodid für photographische Zwecke und das Sulfat in der Medizin verwendet.

Bis 1908 brachte Schlesien die gesamte Weltproduktion an Cadmium auf (etwa 30 000 kg jährlich). Zeitweilig lieferten Belgien, Österreich, die Rheinlande geringe Mengen des Metalles, so 1864 Belgien 160 kg, 1872 Österreich 66,4 kg, 1873: 11,2 kg. Die Weltproduktion von 1851 bis 1900 beträgt 154 883 kg. Nordamerika lieferte 1908: 10 000 Pfund und 1909: 5300 Pfund Cadmium **(Zeitschr. f. Berg-, Hütten u. Salinenwesen).** Der Preis des Metalls schwankte vor dem Kriege zwischen 5 und 7 M. pro kg. Unter dem Preis von 7,50 M. für 1 kg metallischem Cadmium war seine Gewinnung nicht rentabel. **(F. Juretzka, Metall u. Erz 12, 235.)**

Zur Gewinnung von zinkfreiem Cadmium destilliert man das cadmiumhaltige Zinkerz mit einem zur Reduktion des Cadmiums genügenden Zusatz von Eisen- oder Mangancarbonat oder Bitumen, die man einzeln oder im Gemenge den Erzen oder Hüttenerzeugnissen zusetzt, die von Natur aus arm an den genannten Stoffen sind. Die Reaktion beruht auf der Spaltung des Eisencarbonats nach der Gleichung



$$6\,FeCO_3 = Fe_6O_7 + CO + 5\,CO_2,\ \text{(s. o.)}$$

wobei Kohlenoxyd auf Ferroferrioxyd dem Cadmiumoxyd Sauerstoff entziehen und selbst zu Kohlensäure und Eisenoxydoxydul oxydiert werden. In ähnlicher Weise reagiert das Mangan carbonat bzw. das in den Zinkerzen häufig vorhandene Bitumen. **(D. R. P. 132 142.)**

Zur Entfernung des Cadmiums aus Zinkerzen erhitzt man diese in einer reduzierenden Atmosphäre, z. B. von Generatorgas, im Gemenge mit Luft auf 700—850° und bringt so das Cadmium zur Verflüchtigung, während das Zink unangegriffen bleibt. **(A. P. 1 161 885—1 161 886.)**

Zum Auslaugen von Erzen, die Cadmium und Blei als Oxyde enthalten, bedient man sich einer heißen wässerigen Zinkchloridlösung, evtl. unter Zusatz von Eisenchlorid, und wandelt so das Cadmiumoxyd in Chlorid um, das dann in der erhaltenen Lauge in Metall, Sulfit, Carbonat oder Hydroxyd übergeführt wird. **(D. R. P. 171 467.)** Vgl. **D. R. P. 171 623.**

Zum Auslaugen von Hüttenerzeugnissen, die Zink, Cadmium und Blei als Metall oder Oxyd enthalten, behandelt man das Material mit der aus den Gaswaschtürmen der Kontaktschwefelsäurefabriken gewonnenen, pro Tonne etwa je 2 kg Zink und Cadmium und weiter 25—30% Schwefelsäure enthaltenden Lauge, die an und für sich wertlos ist, und reichert sie durch Wechselwirkung mit dem cadmium- und zinkhaltigen Erz oder Hüttenerzeugnis mit diesen Metallen an. **(D. R. P. 240 366.)**

Zur Trennung von Zink und Cadmium läßt man in die wässerige Suspension des Materials konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure derart zufließen, daß regelmäßige Sauerstoffentwicklung eintritt, der größte Teil des Zinks in Lösung geht und ein abhebbarer Schaum entsteht, der neben Cadmium kleine Mengen Zink und das Blei enthält. Diesen behandelt man dann mit nitrose Gase enthaltender Schwefelsäure und fällt aus der so gewonnenen Cadmiumlösung das Metall durch ein Zink-Eisenpaar. Die Zinksalzlösung wird zweckmäßig in einem Schamotteofen mit Unterfeuerung verdampft. **(D. R. P. 322 142.)**

Bei Anwendung dieses Zinkgewinnungsverfahrens auf cadmiumhaltige Rückstände der Farbenfabriken entwickeln sich dann, wenn man dem mit Wasser angeschlämmten Material die konzentrierte Säure zusetzt, giftige Gase, deren Entstehung man nach **D. R. P. 329 172** dadurch vermeiden kann, daß man die Rückstände vor der Säurebehandlung auf 400 bis 500° erhitzt.

Zur elektrolytischen Darstellung z. B. von Schwefelcadmium mittels Wechselstromes verwendet man Elektroden aus Cadmium und als Elektrolyt eine 10proz. Natriumhyposulfitlösung. An jeder Elektrode scheidet sich dann, solange sie Anode ist, das unlösliche Schwefelcadmium aus und stets, wenn sie Kathode wird, Wasserstoff. Wählt man daher eine Elektrode

aus Zink und die andere aus Cadmium, so bildet sich an der Cadmiumelektrode, wenn sie Anode ist, Schwefelcadmium, und an der Zinkanode ebenso Schwefelzink, so daß man ein Gemenge der beiden Salze erhält. **(D. R. P. 105 007.)**

Über kolloidales Cadmium siehe **[385]**.

Über das Indium und seine Gewinnung aus der Zinkblende siehe **F. Reich** und **Th. Richter, Journ. f. prakt. Chem. 92, 480.**

274. Vorwiegend Zink enthaltende Legierungen.

Die wichtigste Zinklegierung, das Messing, wurde im Abschnitt „Kupfer" behandelt, woselbst auch hier fehlende Legierungen zu suchen wären.

Es ist anzuraten, bei Herstellung von Zinklegierungen die Überhitzung des Zinks, die sich durch Bildung von Regenbogenfarben auf der geschmolzenen Oberfläche anzeigt, zu vermeiden, da das bei 420° schmelzende Zink schon bei etwa 920° destilliert, wodurch man nicht nur Verluste erleidet, sondern auch Legierungen von großblättrigem, krystallinischem Gefüge erhält, im Gegensatz zu der feinkörnigen Struktur der niedrig geschmolzenen Legierung. Ähnlich verhält sich auch Cadmium.

Um Zinkabfälle verlustlos einzuschmelzen, setzt man den Schmelzpunkt des Zinks durch Zusatz geringer Mengen anderer Metalle so weit herab, daß die Temperatur z. B. des siedenden Paraffins zum Schmelzen des Zinks genügt. **(D. R. P. 338 490.)**

Über den Einfluß verschiedener Beimengungen auf die Zerstörung von Zink unter dem Einflusse von 0,5% Schwefelsäure, 0,372proz. Salzsäure und 5proz. Kochsalzlösung stellte **E. Probst** Versuche an, die ergaben, daß Zink mit einem Gehalt von 0,32 bzw. 0,51% Cadmium doppelt bzw. dreifach so stark gelöst wird, als eine normale Probe, die nicht über 0,13% Cadmium enthält. Denselben Einfluß übt Eisen aus, weitaus bedeutungsvoller ist jedoch der Gehalt des Zinkes an Arsen, und zwar wenn es in der Menge von nur 0,022% allein vorhanden ist, da das Zink in diesem Falle ebenso stark korrodiert wird, wie eine andere Probe, die z. B. Cadmium, Blei und Eisen bei einem Arsengehalt von 0,092% enthielt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 4.)**

Unter den fremden Metallen, die die Walzbarkeit des Zinks herabsetzen, wirkt Zinn am ungünstigsten, bei 0,19% Kupfer ist es nicht mehr hobelbar, und auch Eisen wirkt schon bei einem Gehalt von 0,12% ungünstig auf die Qualität des Zinks. Cadmium ist erst von 0,25% an schädlich, bei 0,5% läßt sich das Zink nicht mehr hobeln. 0,09% Arsen (weniger ungünstig verhält sich Antimon) bewirken schon bedeutende Härte und Sprödigkeit, doch ist die Walz- und Hobelbarkeit des Zinks noch nicht aufgehoben. Von Blei soll das Zink nicht mehr wie 1,5% enthalten, doch begünstigen 1,1—1,25% die Walzbarkeit, bei höherem Gehalt wird die Hämmerbarkeit herabgesetzt. **(E. Probst** und **A. van de Casteele,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 175.)**

Zink- und Messingguß wird durch geringe Mengen von Blei (über 0,1%) oder Eisen, besonders aber Cadmium spröde und rissig dadurch, daß z. B. das Blei wegen seiner Unlöslichkeit im Zink während des Gießens ausseigert, sich zwischen den Zinkkrystallen festsetzt und kleine Risse erzeugt, die sich bei der Abkühlung zu größeren Sprüngen vereinigen. Da Cadmium in Mengen bis zu 0,2% dieselbe Wirkung zeigt wie Blei, soll Ornamentgußzink nicht über 0,1% Blei und möglichst kein Cadmium enthalten. **(G. C. Stone, Ferrum 1916, 43.)**

Die Cadmiumlegierungen bleihaltigen Zinks sind, wenn nicht mehr als 1% Cadmium vorhanden ist, walzbar und liefern dann harte Druckplatten für chemigraphische Vervielfältigungsprozesse. Diese Legierungen bleiben für den genannten Zweck verwendbar, wenn sie nicht mehr als 2% Blei enthalten, also soviel, als geschmolzenes Zink an Blei aufzulösen vermag. Im Verhalten gegen 5proz. Salpetersäure, wie sie bei Ausführung jener Ätzprozesse verwendet wird, beobachtete **F. Nowak** eine mit steigendem Cadmiumgehalt wachsende Auflösungsgeschwindigkeit, die durch vorheriges Erhitzen der Bleche auf 270°, wie es in der Praxis der Photozinkotypie geschieht, noch um 6—10% gesteigert wird, während mit Blei gesättigtes Zink mit derselben Säure nur träge reagiert. Hervorhebenswert ist noch, daß 0,25% Cadmium die Härte des Zinks steigert, während sie ebenso wie die Zugfestigkeit und Dehnbarkeit durch größeren Cadmiumzusatz verringert wird. **(Z. f. anorg. Chem. 1905, 421.)**

Zinkreiche Legierungen dürfen im Dampfkesselbetrieb niemals dort Verwendung finden, wo sie in Berührung mit Eisen, Bronze oder Messing und Wasser kommen, da sie in kurzer Zeit brüchig werden und zerfallen. **(O. Bauer, Z. f. Metallkunde 12, 129.)**

Über die Veredlung des Zinks als Gußzink und die Steigerung der Härte und Festigkeit des Metalles durch Zusatz von 6% Kupfer und 3% Aluminium, ferner über die weitgehende Veredlung des Zinks durch seine Pressung nach Art des Dickschen Metallpreßverfahrens und durch Walzen siehe **E. H. Schulz, Metall u. Erz 13, 279.**

275. Kupfer und Weißmetalle enthaltende Zinklegierungen.

Besonders gute Eigenschaften hinsichtlich der Festigkeit und Homogenität der Legierung zeigt Zink, das mit 6% Kupfer und 3% Aluminium verschmolzen wird. Auch durch Ausspritzen des geschmolzenen Metalles zu Stangen nach Art des **Dick**schen Metallpreßverfahrens wird das Zink sehr zäh und dehnbar und erlangt die hohe Festigkeit von etwa 17 kg/mm.

Über **Preßzink**, das durch Legieren des Zinks mit bis zu $2^1/_2$% Kupfer oder mehr als 4% Aluminium gewonnen wird und seine Beanspruchbarkeit, ferner über den Einfluß der Preßtemperatur auf die Festigkeitseigenschaften des Preßzinks siehe die ausführliche Abhandlung von **E. H. Schulz und Mitarbeiter in Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ing.-Wes., Sonderreihe M, Heft 1, 23—42.** Ferner: **Metall u. Erz 1917, 96.**

Ein Verfahren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Kerbzähigkeit von Zinklegierungen mit einem Gehalt von 10—60% Aluminium, ist durch aufeinanderfolgende mechanische und Wärmebehandlung bzw. Wiederabkühlung gekennzeichnet. **(D. R. P. 318 346.)**

Ciskon besteht aus 3—4 Tl. Zink und 1 Tl. Aluminium, besitzt die Dichte etwa 3,4 und hat eine dem Stahl ähnliche Textur, ohne dessen Härte zu zeigen. **(Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 357.)**

Eine dem Messingguß gleichende, auch in Metallformen gießbare, billige Legierung besteht aus 90 Tl. Zink, 5 Tl. Aluminium und 5 Tl. Kupfer bzw. für ein härteres Produkt aus 87,5 Tl. Zink und je 6,25 Tl. Kupfer und Aluminium. Die Legierung eignet sich besonders, wenn man ihr noch 0,5% Cadmium zusetzt, zum Guß dünnwandiger Metallnippel oder Hähne; sie ist geschmolzen dünnflüssig und neigt nicht zur Lunkerbildung. **(A. P. 901 104.)**

Die während des Krieges vorzugsweise als Granatzünderlegierung verwendete Komposition aus Zink, 6% Kupfer und bis zu 3,5% Aluminium, dürfte sich wegen ihrer hohen Festigkeit und chemischen Widerstandsfähigkeit auch zur Herstellung anderer Gegenstände und als Ersatz für Phosphorbronze, ferner zur galvanischen und Feuerverzinkung eignen. **(Metall u. Erz 1919, 274.)**

Eine Kriegsbronze bestand aus 87% Zink, etwa 9% Kupfer, 3% Aluminium und veredelnden Zusätzen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 450°, und wenn das Material daher auch für Dampf- und Heißgasarmaturen nicht verwendbar ist, so eignet es sich doch sehr gut als Lagermetall, für elektrische Apparate, nicht zu stark beanspruchte Schneckenkränze u. dgl. mehr. **(Metallarbeiter 1917, Heft 9/10.)**

Das während des Krieges als Kupferersatz vielfach hergestellte, zu Lagerschalen, Radbuchsen und Spritzgußteilen verwendete Tenaxmetall war eine messingähnliche Zinklegierung, die 2,56% Kupfer, 4,42% Aluminium und höchstens 1,2% Blei und 0,35% Eisen enthielt. **(W. Schulte, Gießereiztg. 1921, 258.)**

Eine Zinklegierung erhält man nach **A. P. 1 364 654** aus 85% Zink, 2—8% Kupfer, 2,5—7% Aluminium, 0,5—8% Nickel und kleinen Mengen Eisen und Mangan.

Eine Werkzeuglegierung von hoher Zerreiß- und Schlagfestigkeit, die sich zur Herstellung von Buchsen, Lagern, Geschoß- und Minenführungsbändern eignet, erhält man durch Verschmelzen von 100 Tl. Zink, 3 Tl. Kupfer und etwa 5 Tl. Aluminium derart, daß der Gesamtgehalt der Legierung an den beiden letzteren Metallen mehr als 6 und höchstens 8,5% beträgt. **(D. R. P. 312 761.)**

Ein Weißmetall für Zapfenlager besteht nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 86 u. 616** aus 76,14 Tl. Zink, 17,47 Tl. Zinn und 5,60 Tl. Kupfer. — Eine andere geeignete Legierung enthält 2 Tl. Cu und je 1 Tl. Ni und Sn. Letztere Komposition ist stahlfarbig, hat Glockenklang, das spez. Gewicht 8,9 und wird von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen.

Zinklegierungen als Lagermetalle enthalten nach **Metallarbeiter 1917, Heft 9/10,** meist bis zu 6% Kupfer, bis zu 25% und mehr Zinn, oft auch bis zu 10% Antimon und bis zu 42% Blei, das sich beim Erkalten aus der Legierung ausscheidet, doch sind solche Krystallausscheidungen bei Lagermetallen günstig. Die Tandemweißbronze EZL (Eisenbahnzinklegierung), die zum Ausfüttern von Lagerschalen nicht sehr hoch beanspruchter Triebstangen und Laufachslager bei guter Ölung geeignet ist, besteht aus 63,5% Zink, 12% Blei und 3,2% Kupfer.

Eine billige Lagerpfannenlegierung bestand nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 815** aus 76,14 Tl. Zink, 17,47 Tl. Zinn, 5,60 Tl. Kupfer und wenig Blei. Sie hat sich auch in Fällen bewährt, wo die Welle in der Minute mehrere tausend Umdrehungen macht und einen bedeutenden Druck gegen das Lager ausübt.

Zinklegierungen als Lagermetalle enthalten nach **Metallarb. 1917, 9/10** meist bis zu 6% Kupfer, bis zu 25% und mehr Zinn, oft auch bis zu 10% Antimon und bis zu 42% Blei, das sich beim Erkalten aus der Legierung ausscheidet, doch sind solche Krystallausscheidungen bei Lagermetallen günstig.

Eine sehr druckfeste (1570/qcm) wenig schwindende und darum als Lagermetall besonders geeignete Legierung enthält 94,9 % Zink, 3,5 % Blei und 1,6 % Eisen. **(D. R. P. 300 111).** Nach dem Zus.-Pat. soll der Gehalt an Eisen bis zu 5% gesteigert und gleichzeitig nicht mehr als 2% Aluminium und etwa 1,5% Cu zugesetzt werden. **(D. R. P. 322 960.)**

Eine zur Gewinnung von Walzblechen, Bändern und Drähten geeignete Legierung besteht aus 99,85% (99,1—99,9%) Zink, 0,1 (0,001—0,9)% Aluminium und 0,05 (0,01—0,9)% Blei und wird wie folgt hergestellt: Man verschmilzt Zink und Blei in einem geschlossenen Tiegel, setzt bei 350—450° das feste oder geschmolzene, reine oder legierte Aluminium zu, fügt, wenn alles geschmolzen und zum Gießen fertig ist, Salmiak oder ein anderes Flußmittel bei, streicht ab und gießt die Legierung in die zum Walzen geeignete Barrenform. Nach der Abkühlung auf 150—200° setzt sich das Metall und wird dann zum ersten Male gewalzt, worauf man die Bleche bei 200—250° ausglüht, weiterwalzt und abermals glüht, bis man schließlich auf 30 oder 60 m lange Bleche kommt. **(D. R. P. 260 484.)**

Eine Zinklegierung enthält nach **A. P. 1 358 147** 0,5—6% Aluminium und 0,25—2% Mangan.

Über Herstellung einer Zink-Aluminium-Calciumlegierung s. **[449].**

276. Eisen, Mangan, Eisenmetalle enthaltende Zinklegierungen.

Eine Zink-Manganlegierung von großer Härte und Schlagbiegefestigkeit, die auch nach schwacher Anwärmung schmied-, preß- und walzbar ist, und daher als Kupfer-, Messing- oder Bronzeersatz dienen kann, ist durch einen Gehalt von höchstens 4% Mangan und geringe Mengen Aluminium, Silicium, Chrom und Nickel gekennzeichnet. Eine gut vergießbare Lager-, Armaturen- oder Zünderlegierung, die kein Zinn enthält, besteht nach einem ähnlichen Verfahren hergestellt, aus 90% Zink und Kupfer, Aluminium und Mangan, wobei letzteres in der Menge von mindestens 0,25 und höchstens 4% vorhanden sein soll. **(D. R. P. 301 784—786.)**

Eine derartige 6% Aluminium und 2% Mangan enthaltende Zinklegierung neigt nicht zur Lunkerbildung und zur Seigerung, sie schwindet nur wenig, liefert dichte und homogene Güsse und ist auch in Form des Gußstückes leichter bearbeitbar als Preßzink. Sie eignet sich demnach nicht nur als Lager- und Weißmetall, sondern auch zur Herstellung von Armaturenguß, Geschoßzünderteilen und gewalzten Produkten.

Nach **Chem.-Ztg. 1921, 232** ist eine Legierung von Zink mit mehr als 4% Mangan als Kupfer-, Messing- oder Bronzeersatz geeignet.

Zur Herstellung von Zinklegierugen mit mehr als 9% Eisen oder Mangan tauscht man diese Metalle in ein nahe bis zur Zinkverdampfung erhitztes Bad von geschmolzenem Zink, das zur Verhütung der Oxydation des Bades 2—6% Phosphor oder Arsen enthält, und gewinnt so beim Arbeiten unter Luftabschluß arsen- bzw. phosphorhaltige Zinklegierungen, die sich besonders als Zusatz zu Kupfer oder für Legierungsgießereien eignen. **(D. R. P. 50 003.)**

Nach E. P. 4086/88 nimmt geschmolzenes Zink bis zu 18% Eisen auf, wenn man der Schmelze 5% Arsen zusetzt und unter einer Decke von zerkleinertem Koks arbeitet.

Die zur Ausübung des Verfahrens des **D. R. P. 251 414** (Sherard-Eisenverzinkung) nötige Zinklegierung erhält man durch Erhitzung von galvanischem Zinkabfall (Hartzink) mit Eisen unter evtl. Zusatz von Blei und überschüssigem Zink in einer Trommel auf Rotglut, wobei nur so weit zerkleinert wird, daß das Material aus körnigen und feinen Teilen besteht. Das Gemenge dient für das genannte Verzinkungsverfahren, wobei, wenn man während der Bildung der Legierung zugleich die zu verzinkenden gereinigten Gegenstände in die Trommel bringt, die feinen Teilchen in innige Berührung mit dem Eisen gelangen und die größeren als Scheuermittel zur Glättung der Eisenoberfläche und des Überzuges dienen. **(D. R. P. 252 664.)**

Eine Zinklegierung, die aus Zink mit je 8—10% Eisen und Mangan besteht, läßt sich zum Unterschied vom Hartzink leicht schmelzen und dann so leicht gießen, daß sie die Eigenschaften der hochwertigen Bronze zeigt. Das Mangan kann auch als Ferromangan zugesetzt werden, da eine Ausscheidung des Kohlenstoffs nicht stattfindet und die Mangancarbide ebenso wie das Metall gelöst bleiben und ihren Einfluß lediglich dadurch zur Geltung bringen, daß die erhaltenen Legierungen härter sind, als wenn man kohlefreies Mangan verwendet. **(D. R. P. 296 780.)** Nach dem Zusatzpatent werden Festigkeit und Kleingefüge der Zinklegierung durch Zusatz von Silicium, Aluminium, Calcium und Magnesium verbessert. Man verschmilzt zunächst 50% Mangan, 20% 75proz. Ferrosilicium, 25% Aluminium und 5% Magnesium zu einer Vorlegierung, die man geschmolzenem Hartzink in der Menge von 10% zufügt, und setzt der Hauptschmelze schließlich noch geringe Bruchteile von metallischem Calcium und Magnesium zu. **(D. R. P. 297 191.)**

Ein Material, das sich als Ersatz für die beste Kupfer-Zinnbronze eignet, erhält man durch Legieren des Zinks mit 2% Metallen der Eisengruppe (Wolfram, Kobalt, Nickel) und 1—8% Aluminium. **(D. R. P. 295 786.)**

Zur Herstellung einer Zinklegierung von hohem Schmelzpunkt, geringer Härte, bedeutender Zähigkeit, großer Druckfestigkeit und guter Walzbarkeit verschmilzt man 94—98 Tl. Zink mit 6—2 Tl. Kupfer und Mangan so, daß der Gehalt der Legierung an Mangan 0,5—1,7 Tl. der Gesamtmasse beträgt. **(D. R. P. 308 527.)**

10 Tl. Eisen, 10 Tl. Kupfer und 18—20 Tl. Zink sollen nach **E. P. 280/1881** ein verwendbares Lagermetall ergeben. Vgl. **Metallarbeiter 1917, Heft 9/10.**

Zur weiteren Erhöhung der Druckfestigkeit einer als Lagermetall dienenden bei 450° erschmolzenen Legierung von 94,9% Zink, 3,5% Blei und 1,6% Eisen fügt man unter gleichzeitiger Steigerung der Schmelztemperatur auf 1000° weitere 1,4% Eisen hinzu und vermag so die Druckfestigkeit von 1470 auf 1620 kg/qcm zu erhöhen. **(D. R. P. 300 111 und 309 695.)** Die Steigerung des Eisengehaltes in der Zink-Bleilegierung bis zu nicht ganz 3% bewirkt zugleich, wenn man auch die Schmelztemperatur steigert, eine Erhöhung der Druckfestigkeit. **(D. R. P. 309 955.)** Zur Herstellung der 1—1,6% Eisen enthaltenden Zink-Bleilegierung schmilzt man die Zink-Eisenlegierung in einem Graphittiegel, zieht die Krätze ab, fügt 1—5% Blei hinzu, gießt die Legierung in Kokillen und läßt das fertige Lagermetall erstarren. **(D. R. P. 311 839.)** Nach einem weiteren Zusatzpatent wird die Legierung plastischer, wenn ihr Gehalt an Eisen bis zu 5% beträgt und wenn sie gleichzeitig 2% Aluminium und 1,5% Kupfer enthält. **(D. R. P. 322 960.)**

277. Zinkoberflächenbehandlung. — Beizen, Weißsieden, Metallisieren.

Da Zink sich an der Luft sehr leicht mit grauem unschönen Suboxyd und basischem Carbonat überzieht, wird es häufig gefärbt, lackiert oder überhaupt oberflächlich verändert. Es geschieht dies durch galvanische Niederschläge, Tauch-, Anreibe-, chemische Verfahren aller Art mittels Kupfer-, Zinn-, Messing-, Bronze-, Silber-, Gold-, Arsen-, Selenniederschlägen usw.

Die Erzeugung der verschiedensten Metallüberzüge auf Zink beschreibt Lüdersdorff in Dingl. Journ. 1851, III, 129 u. 213. Die Methoden der Verzinnung, Verkupferung, Bronzierung, ebenso wie jene der Herstellung von Silber- und Goldüberzügen nach dem Anreibeverfahren und durch Eintauchen, unterscheiden sich kaum von den Vorschriften, die heute noch zur Erzeugung dieser Waren dienen.

Über Zinkversilberung, Mattverzinkungen, die Nachahmung von Silberüberzügen durch galvanische Aufbringung von Cadmiumschichten, Vernicklungsersatz durch Behandlung der Massenartikel in einem alkalischen Zinnsud siehe **Metall u. Erz 1918, 15.**

Zink bedeckt sich wie erwähnt an der Luft mit grauem Zinkcarbonat und wird dadurch matt. Um es blank zu beizen behandelt man es mit verdünnter H_2SO_4 oder einem Gemisch aus H_2SO_4 und HNO_3 oder auch mit weinsteinsaurem Kali-Ammon. Mattieren kann man Zinkoberflächen mit Zinknitrat.

Zum Weißbeizen von Zink verwendet man nach Techn. Rundsch. 1906, 471 eine Lösung von 1 Tl. Kochsalz in 100 Tl. Schwefelsäure und 100 Tl. Salpetersäure, in die man die Gegenstände einige Augenblicke eintaucht, um sie sofort mit sodahaltigem Wasser abzuwaschen. Zum Schutze kann nachträglich mit Zaponlack lackiert werden.

Weißzink ist galvanisch verzinntes Zink, bis zum Anschmelzen erhitzt; es ist dehnbarer, leichter walzbar und lötbar als Zink.

Zum galvanischen Verzinnen des Zinks kann ein Bad aus 600 l destilliertem Wasser, 5 kg pyrophosphorsaurem Natron, 1 kg getrocknetem und geschmolzenem Zinnsalz dienen. **(Dingl. Journ. 138, 317.)**

Durch Zusammenwalzen eines beiderseitig mit Blei und weiter an den Außenseiten mit Zinnfolie bedeckten Zinkbleches erhält man eine nicht oxydierbare Kombination, die sich, je nach der Dicke der Blätter, zur Isolierung von Fundamenten und zur Bekleidung von feuchten Wänden oder auch zu Tapeten eignet. **(D. R. P. 15 108.)**

Die Herstellung eines dauerhaften Zinn- oder Britanniametallüberzuges auf Zink mit Hilfe einer 5% Salmiak enthaltenden konzentriert wässerigen Zinnsalzlösung beschreibt E. Puscher in Kunst u. Gew. 1882, 156.

Zur Verzinnung von Zink durch Ansieden bedient man sich nach J. Hesz, Dingl. Journ. 235, 47 einer Lösung von 50 g Natriumphosphat, 50 g Salmiak, 25 g Bicarbonat und 25 g Zinnsalz in 1 l Wasser. Man fügt kleine Zinnstückchen zu und kocht den Zinkgegenstand, der natürlich gut gereinigt sein muß, in dieser Lösung $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde. Das phosphorsaure Natrium kann auch durch Seignettesalz ersetzt werden.

Zur Kontaktverzinnung des Zinks legt man die Gegenstände einige Sekunden in ein 75° warmes Bad aus 2 Tl. Weinstein, 1 Tl. Zinnchlorid und 4—5 Tl. Wasser. Das Zinn scheidet sich als graues Pulver aus und erst durch Anreiben mit einer Bürste oder einem Schwamm erscheint die silberähnliche Farbe des metallischen Zinnes. Auf solchen verzinnten Zinkgegenständen haftet jeder Ölanstrich vollkommen fest. Auch andere Metalle, wie Kupfer, Messing, Eisen oder Blei lassen sich in derselben Flüssigkeit verzinnen, nur müssen die Gegenstände teilweise mit Zinkdraht umwickelt werden. **(Dingl. Journ. 121, 129.)**

Um in Metalldauerformen gegossene Legierungen, die aus 85 Tl. Zink, 10 Tl. Kupfer und 5 Tl. Zinn bestehen, haltbar zu vernickeln elektrolysiert man sie nach Angaben von **Proctor** in einem Bad, das im Liter Wasser 50 g Nickelammoniumsulfat und 13 g Magnesiumsulfat enthält, in der Kälte bei 2 Volt Spannung mit Nickelguß- oder Walzstahlanoden und erhält so blasen- und streifenfreie Überzüge. Für Schnellvernicklungen des Zinkgusses setzt man dem Bade noch Traubenzucker zu. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 212.)**

Um vernickelten, vorher verzinkten Stahloberflächen hohen Glanz zu verleihen, wird der verzinkte Stahl vor der Vernicklung poliert. Das Nickel kann dann direkt auf dem Zink niedergeschlagen werden. **(Chem. Zentr.-Bl. 1920, IV, 371.)**

Um Zinkreflektoren mit einer glänzenden zinnweißen Schicht zu überziehen, füllt man die Hohlspiegelform nach provisorischer Verschließung der Lampenöffnung mittels eines Asphaltkittes mit einer Lösung, die man erhält, wenn man 200 g Cadmiumchlorid in 500 g Wasser löst, mit überschüssiger Sodalösung Cadmiumcarbonat ausfällt, dieses gut auswäscht und noch feucht in einer Lösung von 50 g Cyankalium in 1 l Wasser löst. Dann taucht man in die bis zum Rande der Zinkform gefüllte Flüssigkeit Cadmiumanoden und elektrolysiert mit einer Spannung von 4—5 Volt bei einer Badtemperatur von 40°. Schließlich wird zur Gewinnung der zinnweißen Farbe der Cadmiumüberzug gekratzt und mit gefetteten Barchentpolierballen geglänzt. (Techn. Rundsch. 1909, 32.)

Um Zinkgegenstände mit einem glänzenden schwarzen dauerhaften Eisenüberzug zu versehen, taucht man sie nach **Puscher** in eine kochende Lösung von 10 Tl. kupferfreiem Eisenvitriol und 6 Tl. Salmiak, bürstet den nach 1—2 Minuten abgelagerten lockeren, schwarzen Überzug mit Wasser ab, bringt die so gereinigte Ware abermals in das heiße Eisenbad und erhitzt sie sodann mit dem schwarzen Überzug vorsichtig, ohne sie abzuspülen, über einem Kohlenbecken, bis die Ammoniaksalzdämpfe entwichen sind. Man spült nun die Gegenstände mit Wasser ab und wiederholt die Operation 3—4 mal. Der hierdurch erzeugte schwarze, eingebrannte, durch Bürsten Glanz erhaltende Überzug haftet sehr fest auf dem Zink und schützt es vor Oxydation. **(D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 15.)**

Das Böttgersche Färbeverfahren für Zink (**Dingl. Journ. 121, 129**) wurde nach **O. Hildebrand, Elektrochem. Zeitschr. 18, 144** zur Erzielung einer dauerhaften Kupferschicht in folgender Weise modifiziert: Man löst 100 g pulverisierten Weinstein und 30 g kohlensaures Kupferoxyd in 1 l 60° warmen Wassers, versetzt nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung so lange mit reinem kohlensaurem Kalk, als noch Aufbrausen erfolgt, läßt absitzen, filtriert und verwendet diese Flüssigkeit, die 1,8% Kupfer als weinsaures Kupferoxydkali und einen Niederschlag von weinsaurem Kalk enthält. Man verrührt zum Verkupfern die in gut verschlossenen Flaschen lange Zeit haltbare Lösung mit Schlämmkreide zu einem dünnflüssigen Brei und verreibt diesen mittels eines Leinwandlappens auf der gut gereinigten Zinkoberfläche. Die Verkupferung von Eisen gelingt gleichfalls mit der beschriebenen blauen Kupferlösung, jedoch muß das Eisen hierbei mit Zinkdraht teilweise umwunden werden. Setzt man der Verkupferungsflüssigkeit 3—10% Salmiak hinzu und verdickt mit Kreide und Sand zu einem Brei, so erzeugt die Mischung beim Anreiben mit 3% Salmiak eine Tombak-, mit 10% eine reine Messingfarbe. (**Dingl. Journ. 121, 129.**)

Ein Verfahren, Zink durch bloßes Eintauchen mit Kupfer oder Messing zu überziehen, beschreibt **Bacco in Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1304:** Man verwendet eine Lösung von Kupfersulfat allein bzw. mit Zinksulfat, die man unter gut wirkendem Abzug mit so viel Cyankalium versetzt, daß der Cyanmetallniederschlag wieder in Lösung geht, nach Zusatz von Ammoniak in einer Gesamtstärke von 8° Bé. Die vorher vollkommen durch Abreiben mit Sand und verdünnter Salzsäure gereinigten und abgewaschenen Zinkgegenstände werden in diese Bäder 24 Stunden lang eingelegt, dann herausgenommen, abgewaschen und getrocknet. Der erhaltene festhaftende Überzug kann dann elektrolytisch verstärkt oder vergoldet oder versilbert werden.

Zum Verkupfern von Zinkgegenständen kann man sich nach **A. Ott** einer Paste aus 160 Tl. Pfeifenton und der Cyankupferlösung aus 15 Tl. Kupfervitriol und 19 Tl. Cyankalium in der nötigen Menge Wasser bedienen. Ebenso kann man mit der Paste aus 16 Tl. Ton und der Lösung von 15 Tl. Grünspan, 19 Tl. Weinstein und 30 Tl. Soda (krystallisiert) in Wasser oder mit einem Sirup aus 15 g Kupfervitriol, 20 g calcinierter Soda und 32 ccm Glycerin mit 80 g Pfeifenton, Zink mit einem Patinaüberzug versehen. (**Pharm. Zentrh. 1862, Nr. 41.**)

Zur Herstellung geätzter verkupferter Zinkschilder wird eine galvanische Verkupferung aus heißem, cyanidischem Bade empfohlen. Man bedruckt dann, stäubt den Deckasphalt auf und brennt diesen zur Vermeidung der Bildung einer Kupfer-Zinklegierung bei möglichst niederer Temperatur ein. Geätzt wird zunächst mit 35grädiger Eisenchloridlösung, der man geringe Mengen Salpetersäure zusetzt, und nach Entfernung der Kupferschicht mittels 5proz. Salpetersäure allein. Bei richtiger Arbeit erscheint der Aufdruck mit hellen scharfen Kanten in schwachem Relief. Zum Überziehen der Tiefätzung mit einer schwarzen Schicht bringt man die Platte in ein Bad von Nickelammoniumsulfat und Salmiak, beseitigt den Decküberzug wie üblich mit Benzol und entfernt etwaige Flecken auf der Verkupferung durch Tauchen in schwache Cyankaliumlösung. (**A. Meysenburg, Metall u. Erz 1918, 141.**)

Zum Überziehen von Zink- oder Stahlblechen mit Kupfer oder Messing wird der schwach verkupferte Gegenstand nach **D. R. P. 122 072** zunächst mit einer Nickelschicht versehen, die sodann einen zweiten starken Kupferüberzug erhält. Die Nickelschicht bewirkt eine dauerhafte Verbindung der beiden Kupferschichten.

Zum Kupferplattieren von Zink hängt man die Gegenstände nach **Mitt. d. königl. techn. Vers.-Anst. i. Berl. 1884, 104** in eine konzentrierte wässerige Kupfersulfatlösung, die mit soviel Cyankalium versetzt wird, daß der anfänglich gebildete Niederschlag wieder in Lösung geht, worauf man der Flüssigkeit $^1/_{10}$—$^1/_5$ ihres Vol. Ammoniak zusetzt und sie schließlich mit Wasser bis auf 8° Bé verdünnt. Verwendet man statt des Kupfersulfates ein Gemenge von Kupfersulfat und Zinksulfat, so erhält man einen Messingniederschlag, während bei Verwendung von Chlorzinn und Chlorkupfer eine bronzeartige Schicht entsteht. Nur für Herstellung stärkerer Schichten ist die gleichzeitige Anwendung des galvanischen Stromes nötig. In diesem Falle bestehen die Anoden aus demselben Metall bzw. aus derselben Legierung, wie der gewünschte Niederschlag.

Um die Gegenstände durch Einlegen mit Messing zu überziehen, dient nachfolgende Flüssigkeit: Eine Mischung aus 1 Tl. Kupfervitriol, 1 Tl. gereinigtem Weinstein und 24 Tl. Wasser wird fast zum Kochen erhitzt; die vom Feuer genommene schwach blaugefärbte Flüssigkeit wird mit 24 Tl. Natron- oder Kalilauge von 28° Bé (1 Tl. Ätznatron, 3 Tl. Wasser) und zuletzt mit 48 Teilen einer Lösung von neutralem weinsteinsaurem Kali versetzt. In dieser Flüssigkeit überziehen sich Zinkgegenstände mit einer kräftigen Messingfarbe, und zwar schon nach 2—3 Minuten. Werden die Gegenstände mittels eines Pinsels mit einer Flüssigkeit überstrichen, die aus 1 Tl. Kupfervitriol, 1 Tl. Weinstein, 12 Tl. Wasser, 24 Tl. Lauge besteht, so bildet sich eine grüne Anlauffarbe, die, wenn die Gegenstände sofort abgespült werden, in Bräunlichgrün übergeht. Dieser Anlauf erscheint auf matten Flächen am schönsten; auf glatten Flächen nehmen sie das Ansehen der schillernden Farben der Flügeldecken des Goldkäfers an. (**Dingl. Journ. 121, 129.**)

Über die elektrolytische Herstellung von Messingniederschlägen auf Zinkguß oder Zinkartikeln mit Hilfe der Scheringschen Trisalytelektrolyte [67] siehe **Metalltechnik 1908, 224.**

Versilbert werden Zinkgegenstände in einer sehr verdünnten Lösung von 1 Tl. kohlensaurem Silberoxyd und 5 Tl. Cyankalium in 72 Tl. Wasser. Diese Lösung wird zum Gebrauch

noch mit 96 Tl. Wasser verdünnt. Durch Bürsten mit nasser Kreide wird das anfänglich matte, gelblichweiße Silber weiß und glänzend. **(Dingl. Journ. 121, 129.)** Vgl. **Metall u. Erz 1918, 15.**

Vergoldet wird Zink sehr leicht teils durch Einlegen, teils durch Anreiben in folgender Goldlösung: 1 Tl. trockenes Goldchlorid in 24 Tl. Wasser gelöst, 10 Tl. Cyankalium in 48 Tl. Wasser gelöst und beide Lösungen noch mit 96 Tl. Wasser verdünnt. Die Vergoldung wird bald mißfarbig; werden jedoch die Gegenstände vorher verkupfert, so hält sie sich recht gut. **(Dingl. Journ. 121, 129.)**

278. Zink färben allgemein, verschiedene Farbtöne.

Über Zinkfärbungen siehe den übersichtlichen Aufsatz in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 117.**

Bei Herstellung von Färbungen auf Zink ist es zu empfehlen, durch Aufbringung von Chemikalien erst eine Oxydschicht zu erzeugen und diese dann gegen äußere Einflüsse durch Überstreichen mit farblos durchsichtigen Lacken zu schützen. Je nach der Zusammensetzung der Chemikalien entstehen so verschiedenartige Färbungen.

Um Zink zu färben, taucht man es nach **R. Böttger, Journ. f. prakt. Chem. 98, 29** in gut gereinigtem Zustande in eine Lösung von 3 Tl. weinsaurem Kupferoxyd und 4 Tl. Ätznatron in 48 Tl. Wasser. Nach etwa 2 Minuten ist das Zink bei einer Badtemperatur von 10° violett gefärbt, nach 3 Minuten dunkelblau, nach $4^1/_2$ Minuten grün, nach $6^1/_2$ Minuten goldgelb und nach $8^1/_2$ Minuten purpurrot. Bemerkenswert ist, daß die Reihenfolge der nacheinander auftretenden Farben mit der Reihenfolge der Spektralfarben genau übereinstimmt. Durch längeres Eintauchen oder durch Erhöhen der Badtemperatur kann man verschiedene, allerdings ebenfalls unbeständige Zwischentöne erzielen, bis endlich nach tagelangem Eintauchen das ganze Zinkblech mit einer mißfarbigen Kupferoxydulschicht überzogen ist.

Nach **R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus.** 1885, 45, 62 u. 86, löst man zur Herstellung einer Färbeflüssigkeit für Zink 50 g Seignettesalz (weinsaures Kalinatron), 30 g schwefelsaures Kupfer, 30 g Glycerin und 60 g Ätznatron in 1 l Wasser. Je nach der Temperatur dieser Flüssigkeit, in die man die gereinigten Zinkgegenstände einlegt, erzielt man violette, blaue, rote oder gelbe Färbungen, die man nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen mit einem Schellacküberzuge schützt.

Nach **C. Puscher, Kunst- u. Gew.-Bl. 1883, 123** werden Zinkgegenstände in folgender Weise mit einem dauerhaften, emailartigen, glänzenden, hell- bis dunkelgrünen Überzug versehen: Man versetzt eine kochende Lösung von 50 g unterschwefligsaurem Natron in 500 ccm Wasser mit 25 g Schwefelsäure, filtriert heiß vom Schwefel und legt die Gegenstände in das heiße Filtrat ein. Sie färben sich bei etwa 80° zuerst hellgrün und später tiefgrau (Schwefelzink), werden dann mit Wasser abgespült, getrocknet, in verdünnte Salzsäure getaucht und rasch abgewaschen. Der emailartige Überzug färbt sich bei der Salzsäurebehandlung unter Schwefelwasserstoffentwicklung hell und verliert seinen Glanz.

Um auf metallischem Zink, ohne galvanische Verkupferung, grüne Kupferpatina zu erzeugen, überzieht man die gereinigten Zinkgegenstände zuerst mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Bedingung ist, daß die Lösungen verdünnt angewendet werden und daß erst dann mit kohlensaurem Ammoniak nachbehandelt wird, wenn die Verkupferung vorher vollständig stattgefunden hat. Konzentrierte Lösungen geben eine schwarze Färbung. **(Polyt. Notizbl. 1848, 144.)**

Nickel-Kupferüberzüge, welche die Farben gelb, braun, gran bis schwarz ergeben, erhält man mittels einer Lösung von je 100 g schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Nickeloxydulammon und chlorsaurem Kali in 6—8 l Wasser. Durch Überwiegen des Kupfers wird der Ton dunkler, dagegen wird die Farbe durch Erhöhung des Nickelsalzgehaltes grauer.

Eine Lösung zum Blaufärben von Zink besteht aus 60 g Nickelammoniumsulfat und 60 g Chlorammonium in 1 l Wasser. **(Metallarbeiter 11/12, 1917, 21.)**

Zur Erzeugung von Braunfärbungen löst man 60 g Kupfervitriol in 1 l Wasser und setzt solange starken Salmiakgeist (Ammoniak) zu, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich mit tiefblauer Farbe löst. Diese Lösung wird auf die blankgescheuerten Zinkgegenstände mit einem Schwamm oder einer Bürste aufgetragen, worauf man sofort mit Wasser nachspült und mit Sägespänen trocknet. Zur Beschleunigung der sich an der Luft bildenden Braunfärbung kann man auch der Lösung 25 g Chlorammonium zusetzen und die Gegenstände dem Sonnenlichte aussetzen. **(Metallarbeiter 1917, 7/8.)**

Ein warmer Bronzeton wird durch Bestreichen mit einer Mischung von gleichen Teilen Eisen- und Kupfervitriol in 20 Tl. Wasser, Trocknen und Bestreichen mit einer Lösung von 4 Tl. Grünspan und 10 Tl. Essig und nachfolgendes Polieren mit englischem Rot erzeugt.

279. Zink schwarz und grau färben.

Einen schwarzen marmorähnlichen Überzug auf Zinkblech kann man erhalten, wenn man das Blech an einzelnen Stellen mit Salzsäure beizt, abspült und sofort eine angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Kupfer auffließen läßt. Ein bräunliches Grau wird erhalten, wenn man die Thiosulfatlösung [278, 6. Vorschrift] mit 15 g Chromalaun und 15 g unterschwefligsaurem Natron versetzt. Die Überzüge werden schließlich durch einen Kopalanstrich geschützt. **(C. Puscher, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1883, 123.)**

Nach Dullo, Dingl. Journ. 175, 85 u. 323 kann man Zinkguß mit einer Lösung von 90—96 g Chlorantimon in 1 l Alkohol der 64—96 g Salzsäure enthält, sofort schwarz färben. Zur Erzielung größerer Gleichmäßigkeit der niedergeschlagenen Antimonschicht wird der Auftrag wiederholt, worauf man so schnell wie möglich trocknet, 2—3 mal mit trocknendem Öl einreibt und durch Reiben mit einem Tuche den Glanz auf der intensiv schwarzen Farbe hervorruft.

Schwarz zu färbende Zinkgegenstände werden mit einer Lösung von 90 g Antimonchlorür in 1 l Wasser und 60 g Salzsäure dünn bestrichen, mit einem Lappen abgewischt, nochmals bestrichen und ohne zu spülen zum Trocknen an einen warmen Ort gelegt. **(Metallarbeiter 1917, 7/8.)**

Oder die Zinkgegenstände werden in eine Lösung von 5—6 Tl. salpetersaurem Manganoxydul vom spez. Gewicht 1,25 in 100 Tl. Wasser getaucht, über Feuer getrocknet, gewaschen und mit einer Bürste von dem nicht festhaftenden Oxyd befreit. Das Verfahren wird 7—8 mal wiederholt, bis die Farbe tiefschwarz ist. Zum Schluß wird mit trocknendem Öl überstrichen.

Nach Th. Neumann, Dingl. Journ. 192, 479 kann man Zinkbleche auch durch Eintauchen in eine Lösung von 138 Tl Mangansulfat und 130,5 Tl. Bariumnitrat (es erfolgt Umsetzung zu salpetersaurem Manganoxydul) schwarz färben. Zur Erzielung einer tiefschwarzen Färbung muß das Eintauchen in diese Lösung vom spez. Gewicht 1,125 7—8 mal wiederholt werden, dann haftet der Überzug aber auch äußerst fest auf dem Metall, springt auch beim Hämmern nicht ab und ist widerstandsfähig gegen atmosphärische Einflüsse und verdünnte Säuren.

Die entfetteten Zinkgegenstände werden mit feinem Sand und verdünnter Salzsäure gescheuert, mit Wasser gut gespült mit heißem Sägemehl oder fettfreien Lappen getrocknet und mit einer Chloratbeize, bestehend aus 160—200 g Kupfervitriol und 80 g chlorsaurem Kali in 1 l Wasser bestrichen bzw. in die Beize getaucht oder mit Sägespänen, die mit der Beize getränkt sind, im Rollfaß gerollt. Die Gegenstände färben sich erst kupferrot, dann schwarz, worauf man sie spült und trocknet, letzteres jedoch erst dann, wenn die gewünschte Schwarzfärbung bereits erreicht ist, andernfalls wird das Verfahren wiederholt und dann erst, am zweckmäßigsten auf einer heißen Platte getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Gegenstände mit einer über Wachs gestrichenen Bürste gewachst oder lackiert. Wird die Beize heiß angewendet, so entsteht ein mehr brauner Ton. Nach dem Trocknen überstreicht man die Fläche zur Herstellung eines tiefschwarzen Glanzes mit einem verkochten Gemenge von 1 Tl. gelber Kernseife, 3 Tl. japanischem Wachs und 21 Tl. Wasser. **(C. Puscher, D. Ind.-Ztg. 1873, 366 und 1874, Nr. 19.)**

Auch in einer Lösung von 4 Tl. schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak in 40 Tl. Wasser und 1 Tl. Schwefelsäure kann man Zinkblech, das man vorher mit Quarzpulver und verdünnter Schwefelsäure blank gescheuert hat, schwarz färben, und zwar dauerhafter als mit Kupfersalzen. (L. Knaffl, D. Ind.-Ztg. 1866, 248.)

Nach **D. R. P. 230 982** werden Zinkgegenstände, die man braun bis schwarz färben will, angewärmt, in die Lösung eines Kobaltsalzes getaucht oder man streicht sie auf, worauf man die Stücke mehr oder weniger hoch erhitzt. Der Farbton hängt von der Zahl der Tauchungen bzw. von der Höhe der Temperatur ab.

Galvanisch versilberten Zinkgußgegenständen wird durch Überstreichen mit einer verdünnten Lösung von Schwefelalkalien in Wasser eine dunkle, fast schwarze Färbung erteilt. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1859, 16.)**

Zinkbleche, die zur Dachbedeckung verwendet werden sollen, erhalten nach R. Böttger, Dingl. Journ. 192, 424 eine dauerhafte, gegen Oxydation schützende, schieferfarbige Deckschicht in folgender Weise: **Man löst 1 Tl. Kupferglühspan in Königswasser, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 64 Tl. Wasser auf und filtriert. In das Filtrat taucht man die Zinkbleche ein, spült sie nach einiger Zeit ab und überstreicht sie mit einer Lösung von 1 Tl.** Pech und 2 Tl. Asphalt in 12 Tl. Benzol. — Ebenso wirkt eine Beizlösung aus 2 Tl. krystallisiertem, salpetersaurem Kupferoxyd und 3 Tl. krystallisiertem Kupferchlorid in 64 Tl. Wasser und 8 Tl. Salzsäure. Nach erfolgter Trocknung werden die Bleche zur Hervorrufung matten Glanzes mit Baumwolle abgerieben.

Um reliefartige Zeichnungen zu erzeugen, werden auf das blankgescheuerte Blech mit obiger Flüssigkeit die gewünschten Schriftzüge oder Dessins aufgetragen. Das mit den schwarzen Zeichnungen bedeckte Blech wird nach dem Spülen 1—3 Stunden, je nach der Höhe des gewünschten Reliefs, in verdünnte Salpetersäure aus 1 Tl. Säure von 1,2 spez. Gewicht und 8 Tl. Wasser eingelegt. **(Journ. f. prakt. Chem. 73, 496.)**

Um Zink grau zu färben (Altzink) taucht man die betreffenden Gegenstände, nachdem man sie von der Oxydhaut befreit hat, in eine je nach dem zu erzielenden Ton mehr oder weniger konzentrierte Eisenchloridlösung oder in eine Lösung von 30 g Chromalaun und 30 g unterschwefligsaurem Natron in 1 l Wasser, die man mit 25 g Schwefelsäure versetzt, filtriert und auf 60—80° erwärmt hat. **(Metallarbeiter 1917, 11/12.)**

Ein einfaches Verfahren der Graufärbung von Zink besteht nach **Techn. Rundsch. 1912, 17 darin, daß man die Zinkplatten zuerst auf chemischem Wege schwarz beizt und die schwarzen Bleche nach dem Trocknen mittels des Sandstrahlgebläses bearbeitet, bis der gewünschte graue Ton erzielt wird. Die Größe der Sandkörnung wird zweckmäßig durch Vorversuche bestimmt, doch nimmt man am besten den Sandstaub, der schon längere Zeit im Gebläse verwendet wurde, da dieser eine sehr zarte, matte Oberfläche erzeugt, die das spätere Polieren der Zinkplatten nicht behindert.**

280. Lacke, Anstriche, Tinte für Zink. — Druck-, Gravier-, Ätzmethoden.

Da Ölfarbe schlecht auf Zinkblech haftet und nicht vor Oxydation schützt, verwandte **Puscher** die Mischung einer Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd mit Eisenrot. Durch Zusatz anderer Farbstoffe kann man hellere, dunklere und graue, auch gelbliche Nüancen hervorbringen und damit in Zinkguß ausgeführten Architekturen das Ansehen von Steinhauerarbeit geben. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 599.)**

Zur Erzeugung marmorierter, gesprenkelter oder granitartiger Effekte auf Zink überstreicht man die Fläche mit verdünnter Salzsäure allein oder im Gemenge mit Farbkörpern wie Schwefel, Bleiweiß, Chromgelb usw. Durch die Bildung von basischem Chlorzink haften die Farben fest an der Zinkoberfläche, die nach der Färbung mit einem glänzenden Firnis überzogen wird. **(Heilbronn, Dingl. Journ. 174, 246.)**

Am einfachsten werden die Bleche vor dem Lackieren oder Anstreichen mit 5—20proz. Salz- oder Schwefelsäure aufgerauht. Man läßt die Beizlösung eintrocknen, überstreicht evtl. noch mit Terpentinöl und lackiert die abermals getrocknete Fläche. **(Metallarbeiter 1917, Nr. 11/12.)**

Zinkgußgegenstände werden vor dem Bronzieren galvanisch verkupfert oder vermessingt, hieraut mit verdünnter Salpetersäure blankgebeizt und mit einer mit Weingeist angerührten Mischung, bestehend aus 3 Tl. Eisenrot und 2 Tl. Graphit, überstrichen; nach 24 Stunden wird der Überzug abgebürstet. Ein größerer Zusatz von Graphit macht die Bronze dunkler. Oder man überbürstet besser noch die vorbehandelten Zinkgußgegenstände mit einer Lösung von 2 Tl. Salmiak und 0,5 Tl. Oxalsäure in Essigsäure. **(Dingl. Journ. 147, 237.)**

Zur Herstellung eines dauerhaften Zinkanstriches bestreicht man das Blech mit einer Lösung 2 Tl. Kupfervitriol und überschüssigem Zinkoxyd in 17 Tl. Salzsäure. Die trockene Fläche wird mit einem trockenen Tuche abgerieben, und dann mit Leinölfirnisfarbe angestrichen, die 20% Zinkweiß und 2% Kautschuklösung aus 2 Tl. Kautschuk, 1 Tl. weißem Wachs und 15 Tl. Benzol enthält. Dieser Überzug bildet die Grundlage für die anderen Anstriche von beliebigen Farben, jedoch stets unter einem Zusatz von 2 Tl. Kautschuklösung auf 100 Tl. Firnisfarbe. **(Polyt. Notizbl. 1864, Nr. 18.)**

Um das Haften von Ölfarbenanstrichen auf Zinkblech zu begünstigen, bestreicht man die Fläche nach R. Böttger, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1868, 303 mit einer Lösung von je 1 Tl. Kupferchlorid, salpetersaurem Kupferoxyd, Salmiak und roher Salzsäure in 64 Tl. Wasser. Das Zinkblech wird zunächst schwarz und zeigt nach etwa 12—24 Stunden, also nach völligem Eintrocknen des Anstriches, eine schmutzig weißgraue Oberfläche, auf der jeder Ölfarbenanstrich, wie durch Versuche festgestellt wurde, fest haftet.

Zum Innenanstrich der mit Zinkblech ausgekleideten Eisschränke oder einer reflektierenden Fläche auf Hohlspiegeln aus Zink bedient man sich nach **Techn. Rundsch. 1906, 297** und **1909, 32** am besten einer mit irgendeinem färbenden mineralischen Pulver (Schwerspat, Kalk, Infusorienerde, Kreide oder Zinkweiß) verriebenen Wasserglasanstrichfarbe, die man sofort nach dem Anrühren auf das blanke fettfreie, mit Bimsstein und Kork abgeschliffene Zink aufträgt. Blei- und kupferhaltige Farbstoffe sind der galvanischen Wirkung wegen ausgeschlossen. Dies gilt auch für Ölfarbenanstriche, die überdies auch auf reinem Zink gut haften. Sehr geeignet ist auch eine Anschlemmung von Graphit in verdünntem Essig; die schwache Säure beizt das Blech an, so daß eine festhaftende Graphitschicht auf dem Zink zur Ablagerung gelangt. Vgl. **Farbe und Lack 1913, 43**: Schwierigkeiten der Zinklackierung.

Eine Tinte zum Schreiben auf Zinkblech wird nach C. Puscher, D. Ind.-Ztg. 1873, 366 hergestellt durch Lösen von gleichen Teilen Kaliumchlorat und Kupfervitriol in einer wäßrigen Lösung von Gummi arabikum. Die mit dieser Tinte hergestellte Schrift verträgt auch hohe Temperaturen, ohne sich zu verändern.

Die Herstellung einer schwarzen Tinte, die zur Ausführung unvergänglicher Schriftzüge auf Zink dient, aus 30 Tl. gepulvertem Grünspan, 30 Tl. Salmiak, je 8 Tl. Kienruß und arabischem Gummi und 300 Tl. Wasser ist in Dingl. Journ. 1845, 462 beschrieben.

Zum Schreiben auf Zinkblech bedient man sich nach Tischl.-Ztg. 1910, 211 einer Auflösung von Antimonchlorür in verdünnter Salzsäure. Die schwarze Schrift bleibt jahrelang unverändert.

Schließlich kann man nach Seifens.-Ztg. 1912, 554 auch mit einem gewöhnlichen Spiritus-, Asphalt- oder Lederlack auf Zinkblech schreiben.

Zum Mattieren von Zinkflachdruckplatten überstreicht man die gereinigte Rohzinkfläche nach D. R. P. 270878 mit einer Lösung von 8 Tl. Aluminiumacetat, 1 Tl. Salpetersäure und 1 Tl. Chromalaun in 8 Tl. Wasser, wäscht nach 1—2 Minuten ab und trägt die Zeichnung auf. Man überzieht sodann mit einer hauchdünnen Gummischicht, wäscht die Zeichnung mit Auswaschtinktur rein, wedelt trocken, wäscht ab und walzt mit Federfarbe ein. Dann entfernt man mit Bimssteinmehl die Schmutzflecken, pudert die Zeichnung mit Kolophonium und Talkum, verteilt die Mattierungssätze gleichmäßig auf der Platte und wäscht sie nach 1—2 Minuten ab.

Zur Herstellung von festhaftendem Aufdruck auf Zinkblechen überstreicht man sie nach D. R. P. 114402 in gut gereinigtem Zustande wiederholt mit Lackfirnis, erhitzt sodann auf 220° und kühlt mit Eiswasser ab; dann trägt man das Bild auf, überstreicht abermals mit Lackfirnis. erhitzt und kühlt ebenfalls schnell und stark ab.

Eine Zinkgraviermethode beruht auf der Beobachtung, daß auch sehr verdünnte Säuren das Zink nur an solchen Stellen angreifen, an denen andere Metalle, vor allem Kobalt, Platin, Nickel oder Eisen, vorhanden sind. So durchätzt z. B. 0,001%ige H_2SO_4 ein Zinkblech, auf das mit ammoniakhaltigem Kobaltchlorür geschrieben wurde an den Stellen der Schriftzüge. Um demnach Blätter oder Pflanzen zu reproduzieren, werden sie in die Auflösung des genannten Salzes getaucht und auf das Zink gelegt, das dann mit einer schwachen Säurelösung behandelt wird. **M. Gourdon**, von dem das Verfahren stammt, hat auch eine Methode heliographischer Gravierung dadurch möglich gemacht, daß er das Silber von einem gewöhnlichen photographischen Probeabzug auf Zink übertrug und die Platte mit Säure behandelte, die dann nur die Stellen angriff, an denen sich das Silber befand. **(D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 6.)**

Um Zink reliefartig zu ätzen und die hohen Stellen zu vergolden, gab **Böttger** folgende Vorschrift: Man schreibt oder zeichnet auf die blankpolierte Zinkplatte mit einer Lösung von 1 Tl. Platinchlorid und 1 Tl. Gummi arabicum in 12 Tl. Wasser. Die Schriftzüge erscheinen sofort tiefschwarz und sind unverwischbar. Man legt nun das feuchte Blech in Wasser, hierauf wenige Augenblicke in eine Lösung von Kaliumgoldcyanür, wodurch sich das Blech mit einer dünnen Goldhaut bedeckt, und geht sofort in mit Wasser stark verdünnte Salpetersäure (1 Tl. Säure, 1,2 spez. Gewicht, 16 Tl. Wasser), wodurch sich das Gold von der blanken Zinkfläche abblättert, dagegen fest auf den Schriftzügen aufsitzt, die um so stärker hervortreten, je länger man das Blech in der Säure liegen läßt. **(Dingl. Journ. 176, 307.)** Nach einer Verbesserung des Verfahrens werden wesentlich höhere Reliefs erhalten, wenn man die Platte als Anode mit einer Kupferkathode in einem Zinksulfatbade elektrolysiert. Aus völlig bleifreien Zinkplatten werden unter dem Einfluß des Stromes die unbeschriebenen blanken Teile herausgelöst und man erhält Tiefätzungen, die die Verwendung der Platten zum Druck ermöglichen. **(Journ. f. prakt. Chem. 98, 31.)**

Blei (Thallium).

281. Geschichte, Vorkommen, Statistik. — Thallium.

Deutschl. Bleierze ½ 1914 E.: 833 175; A.: 24 139 dz.
Deutschl. Blei und -legierungen ½ 1914 E.: 290 914; A.: 267 073 dz.

Hofmann, K. B., Das Blei bei den Völkern des Altertums. Aus Virchows und Holtzendorffs Sammlung populärer Vorträge 1885.

Blei ist eines der am frühesten bekannten Metalle. Die Ägypter und Phönizier verwendeten es schon, bei den Indern diente es zur Anfertigung von Amuletten, ferner zur Herstellung von Mennige und zur Reinigung der Edelmetalle. Blei wird in der Bibel erwähnt und war den Völkern Kleinasiens bekannt. Die Griechen gewannen es auf den Inseln Rhodos und Cypern und in Laurion. Die Römer bezogen es aus Spanien, Gallien, England Sardinien und aus dem Rheinland. Das Blei wurde verwendet zum Eingießen eiserner Klammern (beim Brückenbau z. B.), als Material zu Weinfaßreifen, zu Gewichten, zu Wasserleitungsrohren, als Senk- und Schleuderblei; Bleidraht diente zum Festhalten der Haarlocken, Bleibleche als Schreibtafeln. Nach der Völkerwanderung begann man in Deutschland die Bleibergwerke wieder in Betrieb zu nehmen, die von den Römern bebaut worden waren: 635 zu Markirch im Elsaß, im 11. Jahrhundert im Schwarzwald und in der Eifel. Im Harz begann der Bleibergbau im 10., in Schlesien im 13. Jahrhundert. In Sachsen und Böhmen blühte die Bleigewinnung gleichzeitig mit dem Silberbergbau. In Nordamerika begann Bleibergbau 1791 in Westvirginien, kam aber erst im 19. Jahrhundert zur Blüte. Frankreich gewinnt Blei seit ca. 1815, Belgien seit 1840, Australien (in Neusüdwales) seit 1893.

Vorkommen. Blei kommt vor als Sulfat im rhombischen Anglesit ($PbSO_4$), als Phosphat im hexagonalen Pyromorphit oder Grünbleierz [$PbCl_2 + 3\,Pb_3(PO_4)_2$], in Verbindung mit Chrom im Rotbleierz ($PbCrO_4$) mit Molybdän im Gelbbleierz ($PbMoO_4$), mit Wolfram im Stolzenit $PbWO_4$. Für die Gewinnung des Bleies sind von Bedeutung nur das Sulfid, der Bleiglanz PbS regulär und das Carbonat, das Weißbleierz ($PbCO_3$) rhombisch.

Bleiglanz enthält 86,6% Blei, sieht grau aus und ist stark glänzend. Er ist stets silberhaltig und meist mit Eisen, Zink, Kupfer, Arsen, Antimon verunreinigt, da er in Nachbarschaft mit solchen Erzen vorkommt. Die Hauptfundorte für Bleiglanz sind Nordamerika (Missouri, Illinois, Pennsylvanien usw.), Spanien, Australien (Neusüdwales), Mexiko. In Deutschland kommt Bleiglanz im Harz, in Oberschlesien, in Westfalen, im Erzgebirge vor. In Europa wird er vor allem noch in England, Rußland gefunden. Weißbleierz enthält 77,52% Blei, es kommt mit Bleiglätte zusammen vor und zwar hauptsächlich in Spanien, Griechenland, Australien, Rußland und den Vereinigten Staaten.

Bleiproduktion Deutschlands (in 1000 t).

1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
176,6	188	180,3	121,7	106,8	86,2	74,6	51,3	59

Bleierzbergbau Preußens 1912—1920.

Jahr	Anzahl der Werke, die Bleierz fördern	Menge in Tonnen	Arbeiter u. Beamte	Wert der geförd. Tonne in Mark
1912	80	140 158	7904	136,7
1913	85	143 799	7608	139,4
1914	73	130 519	6730	148,0
1915	61	126 185	5377	183,9
1916	74	143 031	5926	232,3
1917	90	136 430	6594	235,3
1918	66	123 548	6428	245,8
1919	65	99 230	6620	647,6
1920	57	91 377	4556	2191,0

(Stahl u. Eisen 1921, 491, 1259.)

1909 wurden erzeugt (metr. Tonnen) in: Spanien 184 000, Deutschland 167 900, Frankreich 35 000, England 25 000, Belgien 41 300, Italien 23 000, Österreich-Ungarn 13 900, Griechenland 15 300, Schweden 300, Rußland 100, Türkei 12 100, Vereinigte Staaten von Nordamerika 339 700, Mexiko 118 000, Kanada 22 000, Japan 3000, Australien 77 200, Südamerika und Ostindien 4 100, Summe: 1 081 900.

Im Jahre 1913 wurden in den Vereinigten Staaten 400 000, in Spanien 200 000, in Deutschland 180 000 und in Australien 115 000 t Rohblei erzeugt. Die Weltgewinnung betrug 1 186 700 t Rohblei.

Eine ausführliche Abhandlung über die Haupterzeugungsstätten für Blei mit zahlenmäßigen Angaben über die Welt-Bleiproduktion findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 165.**

Über Bleiweltproduktion und -verbrauch 1910—1918 siehe **Chem.-Ztg. 1921, 491,** von 1919—1920 **ebd. 1922, 156.**

Über den Bleierzbergbau und die Bleigewinnung in Preußen von 1912—1920 siehe **Chem.-Ztg. 1922, 176,** in Frankreich ebd. 1921, 1259.

Über die Gewinnung des Thalliums aus dem Bleikammerschlamm siehe **R. Böttger, Journ. f. prakt. Chem. 90, 22 u. 151.** Vgl. **Zentr.-Bl. 1864, Nr. 26.**

Eine einfache Gewinnungsmethode des Thalliums beschrieb ferner **Bunsen** in **Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 108.**

Zur Abscheidung von Thallium und seltenen Metallen aus Bleierzen unter gleichzeitiger Gewinnung von sublimiertem Bleiweiß erhitzt man das Erz auf einer tiefen Koksschicht und verdampft es so unter Vermeidung der Oxydation, um die Dämpfe sodann im großen Luftüberschuß zu oxydieren und durch langsame Abkühlung in geeigneten Absetzkammern in die einzelnen Bestandteile zu trennen. Durch Verarbeitung der erhaltenen Niederschläge in einem zweiten oder auch dritten Ofen vermag man das Thallium und die seltenen Metalle zu konzentrieren. **(D. R. P. 264 526.)**

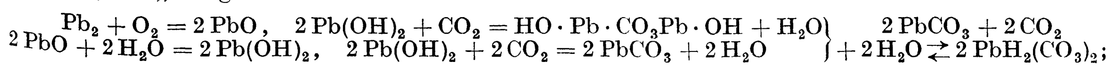
Über die Gewinnung der in spanischen Pyriten enthaltenen 0,25% Thallium siehe das kurze Referat in **Zentralbl. 1919, IV, 907.**

282. Eigenschaften des Bleies, Korrosion. — Bleibaum.

Blei (Plumbum: Pb) mit dem Atomgewicht 207,1, dem spez. Gewicht 11,36—11,39, vom Schmelzpunkt 327° und dem Siedepunkt 1525—1600° ist blaugrau, stark glänzend, sehr weich und dehnbar, läßt sich zu Röhren pressen, aber nur zu dicken Drähten ziehen. An der Luft wird es matt, es bildet sich eine Oxydschicht, die das darunterliegende Metall schützt. Ebenso wird dichtes Blei von Schwefel- und Salzsäure nur wenig angegriffen, da sich eine schützende Schicht von Bleisulfat resp. Bleichlorid bildet. Von Salpetersäure wird Blei leicht gelöst. Feinverteiltes Blei wird sowohl von Schwefel- und Salzsäure leicht gelöst, als auch vom Sauerstoff der Luft oxydiert, es entzündet sich selbst an der Luft (pyrophorisches Blei). Bei Luftzutritt löst sich Blei auch in organischen Säuren, Fetten und ätherischen Ölen und darf, da es giftig ist, deshalb nicht zu Eßgeschirren verwendet werden. Zu Wasserleitungsröhren kann es verwendet werden, wenn das Wasser nicht zu weich ist, da sich das Metall nur im harten Wasser mit einer Schicht von Bleisalzen bedeckt, die es vor weiteren Angriffen schützen. (S. u.)

Blei tritt mit basischem Charakter zweiwertig im Bleioxyd und seinen Salzen, vierwertig mit amphoterem Charakter im Bleidioxyd auf; dieses Bleisuperoxyd ist das Anhydrid der Ortho- und Metableisäure, von dem sich z. B. auch das Bleitetrachlorid ableitet.

Reines, destilliertes Wasser wirkt auf Blei kaum ein, doch geht es leicht in Lösung, wenn Sauerstoff und Kohlensäure vorhanden sind, und kann dann aus dieser Lösung durch Einleiten kohlensäurefreier Luft wieder gefällt werden, wobei die Flüssigkeit, die nun „erodiertes Blei“ enthält, ein „seidiges Aussehen“ erhält.



$$Pb_2 + O_2 = 2\,PbO, \quad 2\,Pb(OH)_2 + CO_2 = HO \cdot Pb \cdot CO_3Pb \cdot OH + H_2O$$
$$2\,PbO + 2\,H_2O = 2\,Pb(OH)_2, \quad 2\,Pb(OH)_2 + 2\,CO_2 = 2\,PbCO_3 + 2\,H_2O$$
$$2\,PbCO_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,PbH_2(CO_3)_2;$$

Gelöstes Tonerdesulfat oder auch Kalkmilch erhöhen die Löslichkeit des Bleies, während die Phosphate des Calciums und Natriums eine Art Schutzwirkung ausüben. In einem Referat über eine Arbeit von **H. Heap** finden sich weitere Angaben über die Wirkung von moorigem, ferner von Regen-, Fluß-, Seewasser auf Blei, die starke Einwirkung von Ammoniumsalzen, besonders von Ammoniumnitrat, den Einfluß gewisser Säuren, der Temperatur und der Härte des Wassers auf die Löslichkeitsverhältnisse und die schützende Wirkung, die gewisse organische Substanzen aber auch Carbonate und Dicarbonate ausüben. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 237.)**

Der korrodierende Einfluß des Wassers auf Bleiröhren läßt sich nach **Frankland** wesentlich herabmindern, wenn man dem durch ein Feuersteinfilter passierten Wasser je nach seinem Härtegrad geringe Mengen, und zwar um so mehr Soda hinzusetzt, je weicher es ist, da die geringsten Spuren freier Säuren die Aufnahme des Bleies durch das Wasser wesentlich begünstigen. Auch eine Filtration durch phosphathaltiges Material ist nach **A. H. Allen** zu empfehlen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 346.)** Vgl **H. Klut, Das Wasser, 1920, 151.**

Um Bleirohre gegen die Angriffe kochender saurer Salzlösungen zu schützen, überstreicht man sie (Ersatz der Bleirohre durch Steinzeugrohre ist vorzuziehen), nach **Farbe und Lack 1912, 16** mit einem guten Asphaltfirnis. Oder man kann auch eine Lösung von Harz, der man ev. etwas Talkum beimengt, als Bleirohranstrich verwenden, obwohl auch hier die Salzlösung lösend einwirken könnte, ebenso wie wenn man zum Anstrich Ölfarben oder stark ölhaltige Lacke anwenden würde. Jedenfalls entscheidet die Natur der Salzlösung in erster Linie über die Wahl des Anstrichmittels und seiner Bestandteile.

Über die Korrosion des Bleies durch Kalkmörtel und die desinfizierende Kraft des Kalkmörtels berichtet **W. Vaubel in Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, 2300.** Vgl. ebd. **26, 423** u. **596.**

Über Versuche zur Feststellung der Korrosion von Blei im Vergleich zu anderen Metallen und Legierungen, auch die Zerstörung des Bleies im Erdreich, durch Wasser, Alkalien, elektrische Ströme siehe **R. H. Gaines, J. Ind. Eng. Chem. 5, 766.**

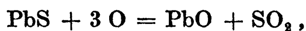
Hervorhebenswert ist, daß bei der Ausführung von Bleidächern die Platten weder auf Eichenholzsparren, noch auf ein koksgrushaltiges Betonunterdach verlegt werden dürfen, da in beiden Fällen Zerstörung des Bleies eintritt.

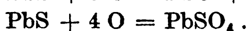
Zur Herstellung eines in etwa drei Tagen besonders gut ausgebildeten Bleibaumes kocht man eine mit kleinem Überschuß von 50proz. Essigsäure gefällte und mit 10% einer konzentrierten Bleiacetatlösung versetzte 15proz. Natriumsilicatlösung zur Vertreibung etwa vorhandener Kohlensäure und hängt über dem kalt gewordenen Gel einen Zinkstreifen so auf, daß er nur wenig in die Oberfläche eintaucht. **(A. Simon, Z. f. Koll. 12, 171.)**

Bringt man Salmiakstückchen in eine 33proz. wässerige Bleinitratlösung, so bedecken sich die Salzteilchen in wenigen Minuten mit einer weißen Kruste und nehmen dabei die Formen von Bäumen, Sträuchern, Gräsern, Felsenpartien usw. an, so daß sich nach $1^1/_2$—2 Stunden eine komplette Winterlandschaft gebildet hat. Das Glas muß während dieser Zeit ruhig stehen bleiben. **(Dingl. Journ. 183, 476.)**

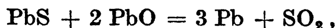
283. Bleierzverhüttung allgemein.

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts wurde das Blei fast ausschließlich aus dem Bleiglanz nach folgenden Verfahren gewonnen: Bei der Röstreaktionsarbeit wird das Bleisulfid (früher in Haufen oder Stadeln, später in Fortschauflungs- oder anderen Röstöfen) an der Luft soweit geröstet, daß ein Gemenge von Bleisulfid, Sulfat und Oxyd zurückbleibt nach den Gleichungen:


$$PbS + 3\,O = PbO + SO_2\,,$$


$$PbS + 4\,O = PbSO_4\,.$$

Dieses Gemenge wird dann im Hochofen (jetzt im Flammofen) unter Luftabschluß geschmolzen, wobei Schwefelblei einerseits auf Bleioxyd und andererseits auf Bleisulfat einwirkt unter Bildung von Blei und Schwefeldioxyd:


$$PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2\,,$$


$$PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2\,.$$

Beim Röstreduktionsprozeß wird der Bleiglanz vollkommen abgeröstet und dann mit Kohle reduziert: $PbS + 3\,O = PbO + SO_2$ und $PbO + C = CO + Pb$. Die Niederschlagsarbeit beruht auf der Zersetzung des Schwefelbleies mit Eisen in der Hitze. Dabei scheidet sich Pb und FeS aus, es bleiben aber mindestens 10% PbS unzersetzt und bilden mit FeS zusammen den sog. Bleistein, der durch langwierige Prozesse weiterverarbeitet wird.

Über Abröstung des Bleisteines in besonderen mechanischen Röstöfen siehe **L. W. Anderson,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 4.**

Die Niederschlagsarbeit ist in neuerer Zeit wegen der großen Bleiverluste immer mehr verdrängt worden; sie hat sich örtlicher Verhältnisse wegen an wenigen Stellen im Oberharz, in Spanien und Nordamerika erhalten. Bei den Röstverfahren beträgt der Bleiverlust 10—14% und zwar: beim Rösten 3%, beim Verschmelzen 2%, durch Verflüchtigung 2%, durch Verschlackung und allgemeiner Verschleiß 3%. Außerdem geht bei diesen Verfahren das gesamte SO_2 verloren.

Durch die Röstreaktions- und Niederschlagsarbeit gewinnt man das „Werkblei", das noch die Edelmetalle, vor allem Silber, dann noch Arsen, Antimon, Kupfer, Zink usw. enthält. Silber wird durch die Treibarbeit, Pattinsonieren, Parkesieren usw. erhalten, reines Blei wird durch Saigerung und Verblasen im Flammofen aus dem Werkblei raffiniert.

Über elektrisches Bleischmelzen und die Kosten des Verfahrens siehe das Referat über eine Arbeit von **A. G. Betts** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2181.**

Über die Zustellung des automatischen Bleistiches siehe die Angaben von **F. v. Schlippenbach, Metall u. Erz, 11, 651.**

Eine außerordentliche Verbesserung der Bleigewinnung, namentlich in bezug auf Blei- und Silberverlust und Brennstoffaufwand, trat mit den 1898 eingeführten Verblaseprozessen ein. Beim Huntington-Heberlein-Prozeß, kurz H-H-Prozeß genannt, werden die gepulverten Schwefelbleierze oder auch komplexe, besonders zinkblendehaltige Bleierze mit gepulvertem Calciumoxyd (gebranntem Kalkstein oder einem Oxyd eines anderen Erdalkalis, auch Eisenoxydul FeO oder Manganoxydul MnO können verwendet werden) gemischt und bei Luftzutritt im Flammofen bis auf ca. 700° — helle Rotglut — erhitzt, dann auf ca. 500° — dunkle Rotglut — abgekühlt und im Konverter mit eingepreßter Luft behandelt. Es tritt Oxydation ein, schweflige Säure entweicht, und das Gemisch bleibt ohne äußere Wärmezufuhr allein durch die Reaktionswärme bei genügend hoher Temperatur bis das gesamte Blei in Oxyd übergeführt und die Masse zusammengesintert ist. Der Vorgang ist verschieden erklärt worden, s. hierüber das nächste Kapitel.

284. Huntington-Heberlein-Prozeß und analoge Methoden.

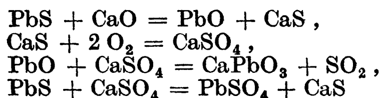
Eine Besprechung der Verfahren zum Kalkrösten von Bleiglanz nach **A. P. 600 347** (Huntington-Heberlein), **755 598** (Savelsberg), **705 904** (Carmichael) und anderen Methoden findet sich in Form eines kurzen Referates in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1910.**

Über verschiedene Röstöfen für die Bleigewinnung und den Vergleich des Huntington-Heberlein- mit dem Dwight-Lloyd-Prozeß zur Bleigewinnung siehe die Referate in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 144;** vgl. ebd. **1907, 1745.**

Huntington und **Heberlein** nehmen folgende chemische Reaktionen an: Das Calciumoxyd nimmt bei 700° Sauerstoff auf und geht in Superoxyd über, bei 500° zerfällt dieses wieder und oxydiert PbS zu $PbSO_4$, das auf PbS unter Bildung von PbO und SO_2 einwirkt:

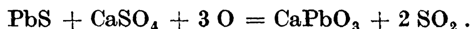
1. Bei 700°: $CaO + O = CaO_2$.
2. Bei 500°: $4\,CaO_2 + PbS = 4\,CaO + PbSO_4$.
3. $PbS + 3\,PbSO_4 = 4\,PbO + 4\,SO_2$.

Unwahrscheinlich an dieser Auffassung ist der Zerfall des Superoxyds bei einer niedrigeren (500°) als seiner Bildungstemperatur (700°). **Borchers** ist der Auffassung, daß sich bei 700° Calcium-ortho- (Ca_2PbO_4) und -metaplumbat ($CaPbO_3$) sowie Calciumplumbit ($CaPbO_2$) bildet. **Clark** führt diese Ansicht noch weiter aus und kommt zu folgenden Gleichungen:



$$PbS + CaO = PbO + CaS\,,$$
$$CaS + 2\,O_2 = CaSO_4\,,$$
$$PbO + CaSO_4 = CaPbO_3 + SO_2\,,$$
$$PbS + CaSO_4 = PbSO_4 + CaS$$

und durch das Verblasen



$$PbS + CaSO_4 + 3\,O = CaPbO_3 + 2\,SO_2\,.$$

Auch diese Erklärung des Vorganges hat viel Unwahrscheinliches. (**O. Dammer**, Chem. Technologie der Neuzeit, 540.)

P. Weiller nimmt den Verlauf des Prozesses nach den Gleichungen an:

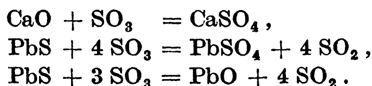
1. $PbS + 4\,O = PbSO_4$, 3. $PbS + CaO = CaS + PbO$,
2. $PbS + 3\,O = PbO + SO_2$, 4. $CaS + PbSO_4 = CaSO_4 + PbS$,

von denen nur die dritte zweifelhaft ist (**Chem.-Ztg. 1908, 342**). Nach **R. Taudler** erfolgt die Reaktion jedoch nur nach den zwei Gleichungen:

1. $PbS + 4\,O = PbSO_4$ und 2. $PbSO_4 + CaO = PbO + CaSO_4$.

(Chem.-Ztg. 1908, 437.)

W. Mayuard Hutchings faßt den Kalk als Katalysator auf, der bei der Erhitzung mit dem Bleiglanz das entstehende Schwefeldioxyd mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefeltrioxyd vereinigt, das teils Calciumsulfat, teils Bleisulfat und Oxyd bildet:



$$CaO + SO_3 = CaSO_4\,,$$
$$PbS + 4\,SO_3 = PbSO_4 + 4\,SO_2\,,$$
$$PbS + 3\,SO_3 = PbO + 4\,SO_2\,.$$

Außerdem wirkt der Kalk auflockernd und verhütet vorzeitiges Sintern. Diese Theorie der katalytischen Wirkung des Gipses als Sauerstoffüberträger ist mit größter Wahrscheinlichkeit die richtige Erklärung für die Vorgänge beim Bleiverblaseprozeß.

Der H-H-Prozeß besitzt den Nachteil diskontinuierlich zu sein, ferner müssen die Agglomeratkuchen von Hand zerkleinert werden, wodurch Staubentwicklung und die Gefahr der Bleikrankheit bedingt sind. Durch die Einführung des Dwightapparates, den **Francke** in **Mitt. d. Inst. f. Gewerbehyg. 1912, 89** beschreibt, werden diese Übelstände behoben.

Abarten des H-H-Verfahrens sind der Savelsbergprozeß, der Kalkstein verwendet an Stelle des gebrannten Kalkes, und der Carmichael-Bradfoodprozeß, der mit Erdalkalisulfat arbeitet.

Nach dem Verfahren von **A. Savelsberg** bringt man eine Mischung von rohem Bleierz und Kalkstein, der zur Bildung von Silicaten genügend Kieselerde enthalten muß, in den Konverter, bläst Luft durch die Masse und entzündet sie in der Nähe der Lufteintrittsstelle. Es bilden sich Bleioxyd, Sulfate, Silicate, Kohlensäure, Schwefelsäure und schweflige Säure, von denen die beiden letzteren entweichen, während unter den rückbleibenden Körpern Wechselumsetzungen stattfinden, die schließlich zum Bleioxyd führen. Eine geeignete Mischung aus 100 Tl. Bleierz mit 16% Schwefel und 68% Blei, 19 Tl. Kalkstein, 10 Tl. quarzigem Silbererz, 10 Tl. Spateisenstein und 11% der Mischung Kieselerde führt zu einem Produkt, das 78% Blei und 2—3% Schwefel enthält, während das Erz 15% Schwefel enthielt. Weitere Ausführungen in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1745** und **1906, 533.**

Zur Aufarbeitung von Bleiglanz nach dem Carmichael-Bradfordprozeß erhitzt man das Mineral mit 10—35% Gips im Konverter langsam von außen, bis der untere Teil der Charge dunkelrot glüht, das Bleisulfid zu Sulfat oxydiert und das Calciumsulfat zu Sulfid reduziert ist, regeneriert dann das letztere durch Einwirkung eines Luftstromes und heizt höher, so daß die Masse schmilzt und das Calciumsulfid unter Schwefeldioxydabgabe mit Bleioxyd in Calciumplumbat übergeht. Die Masse kommt nun in den Schachtofen, dessen entweichende Gase man für die Schwefelsäurefabrikation verwertet. **(A. P. 705 904.)**

Das H-H-Verfahren hat in den letzten Jahren große Verbreitung gefunden, vor allem auf der Friedrichshütte in Oberschlesien, in Freiberg, im Harz, seit 1904 in den Vereinigten Staaten. Durch seine Einführung konnte die Zahl der Öfen von 30 auf 3, die Arbeiterzahl von 188 auf 14 Mann reduziert werden und es steigerte sich die Leistung eines Arbeiters im Tag von 0,83 t beim Flammofen, auf 1,0 t beim Sinterofen, auf 11,8 t beim mechanischen Ofen. Als weitere Vorteile sind zu nennen die Kohlenersparnisse, die geringen Metallverluste, die Herabminderung der Flugstaubmengen, die Herabsetzung der Bleivergiftungsgefahr und die Verbesserung der Qualität der Produkte. **(A. Biernbaum, Eng. Min. Journ. 1905, 535.)**

285. Bleiglanz- und Mischerzverarbeitung, Röst- und Schmelzreduktions- und Werkbleientsilberungsverfahren.

S. a. [12—16], [252] u. [328].

Eine ausführliche Besprechung von **W. Hommel** über die Verarbeitung komplexer, das ist solcher Erze, die, wie die Kombinationen Blei-Zink, Kupfer-Zink und Blei-Kupfer-Zink, der Scheidung Schwierigkeiten entgegensetzen, findet sich in **Metall u. Erz 1919, 501 u. 559.** Man unterscheidet physikalische und chemische, unter letzteren wieder trockene und nasse Trennungsmethoden. Von den ersteren sind hervorzuheben die Verschmelzung der Erze auf Blei oder Kupfer, ihre Verarbeitung auf Zink und Herstellung bleireicher Rückstände und das direkte Verblasen zink- und bleihaltiger Materialien. Die wichtigsten Naßverfahren sind die Trennungen mittels schwefliger oder Schwefelsäure, Salzsäure oder Chlor und Alkalien oder Ammoniak.

Über die Erzaufbereitung zu Clausthal, die Konzentration der Blei- und Zinkerze, die verwendeten Apparate und die Klärung der Abwässer durch Zusatz von Magnesiumchlorid siehe **E. M. Herriot, Eng. Min. Journ. 100, 425.**

Über eine Einrichtung zur Trennung des Bleies von Zinkdämpfen mittels einer besonderen Vorlage unter Verwendung eines Bleidampf-Auffangmittels, siehe **D. R. P. 261 187.**

Eine Abänderung des üblichen Verfahrens zur Röstung und Schmelzung von Blei- und Kupfererzen unter Ausnützung der Wärme der flüssigen Schlacke beschreibt **A. Lotti** in **Metallurgie 1905, 353.**

Zur Vorbereitung sulfidischer Erze für nasse Aufbereitung durch Röstung oxydiert man die Eisenpyrite mit einem festen oder flüssigen Oxydationsmittel, unterwirft dann evtl., um das Eisenoxyd von den Blei- und Zinksulfiden zu trennen, die Masse einer Wasserkonzentration und vollzieht mit diesen Schwefelverbindungen abermals einen beschränkten, oxydierenden Röstprozeß, um das Zinksulfid zu oxydieren. Durch eine zweite Konzentration trennt man das Zinkoxyd und evtl. vorhandenes Zinksulfat von dem Bleisulfid. **(D. R. P. 272 918.)**

Zur kontinuierlichen Gewinnung von Blei oder Zink oder beiden Metallen aus ihren Erzen schmilzt man in oxydierender bzw. nach dem Zusatzpatent in reduzierender Atmosphäre und gattiert die Beschickung mit Erz oder Zuschlägen, um möglichst hohe Temperaturen anwenden zu können derart, daß nur eine Sinterung und keine Schmelzung eintritt. **(D. R. P. 252 195 und 290 013.)**

Ein Schmelzverfahren für zinkhaltige Bleierze ist ferner durch gleichzeitigen Zuschlag von Natriumsulfat und Kiesabbränden oder anderen eisenoxydreichen Stoffen gekennzeichnet. **(D. R. P. 88 272.)**

Niedriggrädige komplexe Blei-Zinkerze, die noch Arsen, Antimon und Edelmetalle enthalten, werden zur Konzentration im Gemenge mit oxydischen und sulfidischen Eisenerzen und etwas Kupfer zusammen mit Eisenschlacke zu einem sämtliche Metalle enthaltenden Stein erschmolzen, dessen flüchtigere Metalle man durch Verblasung des Steines bei Gegenwart von gepulvertem Koks im Konverter entfernt, worauf der kupferreiche, auch die Edelmetalle enthaltende Stein wie üblich weiterverarbeitet wird. **(F. P. 479 039.)**

Ein Verfahren zum Entschwefeln der rohen Blei-, Silber- und Golderze in der Birne ist in **D. R. P. 171 215** beschrieben.

Ein Bleigewinnungsverfahren durch Reduktion von Bleioxyden mit Bleiglanz im Sinne der Gleichungen



$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2, \qquad PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2$$

ist mit der zugehörigen Ofenkonstruktion in **D. R. P. 64 615** beschrieben.

Zur Gewinnung von Zink, Blei usw. aus ihren Schwefel- bzw. Sauerstoffverbindungen erhitzt man sie mit Carbiden unter Zusatz einer die Reaktion fördernden Alkali- oder Erdalkalichlorverbindung. **(D. R. P. 256 083.)**

Zur Aufarbeitung von Bleiglanz schmilzt man ihn mit einem geeigneten Flußmittel und trägt die Schmelze in geschmolzenes Blei ein, worauf man Luft durchbläst, um das Blei zu oxydieren und die Vereinigung mit dem Sulfid zu bewirken, das dabei in metallisches Blei umgewandelt wird. Auf 2 Tl. oxydiertes Blei kommen 3 Tl. metallisches Blei. **(A. P. 882 193.)**

Zur Ausscheidung von Blei aus einem Metalldampfgemisch leitet man es über Eisensulfat oder Bariumsulfat oder andere in der Hitze zersetzbare Niederschlagsmittel, deren in der Hitze abgespaltene Teile mit dem Blei eine Verbindung eingehen. Bei Anwendung von Eisensulfat genügt eine Temperatur von 600°, Bariumsulfat wird erst bei 1000° zersetzt. **(D. R. P. 325 971.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Bleiglanz unter Verwendung geschmolzenen Kochsalzes oder Calciumchlorides als Elektrolyt, das das Erz nicht unmittelbar angreift, wenn man es unterhalb des Elektrolyten auf geschmolzenem Blei schwimmen läßt, ist in **D. R. P. 182 478** beschrieben.

Ein elektrolytisches Verfahren für die Reduktion geschmolzener Metallsulfide, z. B. Bleiglanz, ist in **A. P. 782 894** beschrieben. Vgl. auch die von **E. F. Kern** und **H. S. Querbach** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1325,** angegebene Methode.

Verfahren und Vorrichtung zum Niederschlagen und Schmelzen von Schwefelbleierzen und Schwefelantimonerzen im elektrischen Ofen sind in **D. R. P. 206 472,** ein Verfahren der Bleiraffination mit Wasserdampf unter Anwendung einer Reihe heb- und senkbarer Kessel ist in **D. R. P. 137 159** beschrieben.

Zum Reinigen und Entsilbern von Blei wurde das Material nach einem älteren Prozeß in einem Eisenbade geschmolzen, so gereinigt und vom Boden des Gefäßes unter dem Schutz des über ihm stehenden Eisens oxydfrei abgezogen. Während des langsamen Erkaltens steigt das am Boden des Gefäßes gelegene Silber allmählich nach oben und man erhält unten silberfreies Blei, eine silberarme Mittelschicht und direkt am Eisen eine silberreiche Deckschicht. **(D. R. P. 35 113.)**

Zur Werkbleientsilberung mittels Zinks soll man dieses mit höchstens etwa 0,5% Aluminium versetzen, so daß es möglich wird mit überschüssigem Zink (6% vom Silber-Bleigewicht) zu arbeiten, das dann wiederholt und so oft zur Entsilberung benutzt werden kann bis es mit Silber gesättigt ist. **(D. R. P. 56 271.)** Nach dem Zusatzpatent kann man jedem einzelnen Kessel die zur Entsilberung nötige Menge aluminiumhaltigen Zinks zugeben, wobei jedoch das ganze Zink in dem Bleibade wirklich aufgelöst werden muß. Dies geschieht bei Gegenwart von 0,1—0,7% Silber mit 1—1,7% Zink bei 450—550°, wobei es nötig ist, um die Oberfläche des Metalles oxydfrei zu erhalten, das Bad langsam zu bewegen. **(D. R. P. 64 416.)**

Über die Entsilberung des Werkbleies durch Zink siehe die in Berlin 1880 erschienene gleichnamige Arbeit von **C. Schnabel,** die eine Monographie über das ganze Gebiet nach dem Stande dieser Jahre darstellt.

Silberhaltiges Blei kann man auch in der Weise auf Silber und Bleiglätte aufarbeiten, daß man in das in basisch gefüttertem Gefäß (Dolomit-Teermasse) geschmolzene Blei von unten einen Luftstrom durchbläst. Die auftretende stürmische Reaktion bewirkt Temperatursteigerung von anfänglich 400° auf rund 1200° innerhalb 15 Minuten und ist beendigt, wenn das metallische Blei verschwunden ist. Man kippt das Gefäß um und gießt so das schmelzflüssige Oxyd von dem flüssigen silberreichen Blei ab. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1892, 230.)**

Zur Gewinnung von reinem Blei und reinem Silber aus Bleiglanz scheidet man durch Einblasen von Luft zuerst den silberhaltigen von dem silberfreien Teil, verhindert die Oxydation des letzteren durch Ausschluß der Luft und kann so den silberfreien Glanz auf reines Blei verarbeiten und die Entsilberung auf den nicht verflüchtigten, das gesamte Silber enthaltenden Bleiglanzteil beschränken. **(D. R. P. 120 028.)**

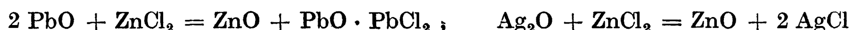
286. Metallchloridschmelzen, Bleigewinnung und -abtrennung.

Zur Behandlung von Blei oder Silber oder beide Metalle enthaltenden Erzen führt man z. B. geschwefeltes Bleizinkerz in ein geschmolzenes Halogensalz ein, das durch die genannten Sulfide

zersetzt werden kann, so daß die Halogensalze von Blei und Silber entstehen, während die Base dieses Halogensalzes im Bade in ein Sulfid übergeht. Man trennt dann durch Einführung von metallischem Zink in die geschmolzene Masse das Bleichlorid von den Sulfiden ab. **(D. R. P. 97 943.)** Nach dem Zusatzpatent reinigt man die so gewonnenen Lösungen von Blei- oder Silbererzen in Chloridschmelzen in der Weise, daß man das in der Schmelze befindliche Eisen und Kupfer durch Zusatz von Oxyden des Bleies oder Zinkes oder beider ausfällt. Dadurch werden der Masse die Schwefelverbindungen des Eisens und Kupfers vollkommen entzogen und es entsteht schwerlösliches und nicht reduzierbares Eisen- und Kupferoxyd. **(D. R. P. 175 884.)**

Zur Aufarbeitung silberhaltiger sulfidischer Blei-Zinkerze erhitzt man sie im Gemenge mit Kochsalz oder Calciumchlorid, evtl. bei Gegenwart von Zinkchlorid, im Luftstrom auf 450—500°, extrahiert das Blei und einen Teil des Silbers mit heißer Kochsalzlösung und scheidet aus dem zurückbleibenden Zinksulfid den Rest des Silbers nach bekannten Methoden (z. B. durch Extraktion mit einem Lösungsmittel) nach **E. P. 129 773, 135 968** und **141 044/19** ab. **(E. P. 162 026.)**

Zur Aufschließung von oxydischen, insbesondere von blei- und silberhaltigen Erzen bringt man das Material gemäß dem Verfahren des **D. R. P. 97 943** in ein nicht saures Bad, z. B. eines geschmolzenen Halogensalzes und erhält so durch Zersetzung nach den Gleichungen



$$2\,PbO + ZnCl_2 = ZnO + PbO \cdot PbCl_2\,; \qquad Ag_2O + ZnCl_2 = ZnO + 2\,AgCl$$

eine Lösung der Metalloxyde in der Schmelze, aus der sie leicht gewinnbar sind. Das im Erz vorhandene Eisen wird, wenn die Erze vorgeröstet wurden, von dem Chloridbade nicht aufgeschlossen, dagegen gelangt das vorhandene Kupfer zur Auflösung, da es nicht in sulfidischer, sondern in oxydischer Form vorliegt. **(D. R. P. 124 846.)**

Zur Abscheidung oder Trennung von Blei, Silber und Zink aus Salzschmelzen unterwirft man diese , in denen die Metalle als Oxyde eingeführt wurden, der Elektrolyse oder der Einwirkung eines zur Abscheidung des gelösten Metalles geeigneten Metalles, z. B. Zink oder Blei, wobei jedoch das auszuscheidende Metall nicht basischer sein darf als das des zur Lösung dienenden Salzes. **(D. R. P. 153 946.)**

Zur Verarbeitung von Blei-Silber-Zinkerzen oder silberhaltigen Bleierzen verschmilzt man das Material mit Zinkchlorid oder Zinkchlorid-Alkalichlorid und reduziert das gebildete Chlorblei und Chlorsilber durch Zink nicht wie bisher im Einzelkessel, wobei das gesamte Blei entsilbert werden mußte, sondern in einem System untereinander angeordneter Kessel, von dem die oberen das silberreiche Blei, die unteren silberarmes Material enthalten. **(D. R. P. 240 768.)**

Zur Entzinkung des Bleies setzt man ihm im geschmolzenen Zustande Zinkchlorid und eine geringe Menge Bleioxyd oder Bleiasche zu, wodurch entsprechend der Gleichung



$$Zn + PbO + ZnCl_2 = Zn + PbCl_2 + ZnO \text{ und } Zn + PbCl_2 + ZnO = ZnCl_2 + Pb + ZnO$$

das im Blei vorhandene Zink eine äquivalente Bleimenge aus dem Bleioxyd reduziert und selbst zu Oxyd umgewandelt wird. **(D. R. P. 241 483.)**

Zur Gewinnung von Blei aus Bleisulfid, das Zink- und andere Sulfide enthält, behandelt man das sulfidische Gemenge mit geschmolzenem Bleichlorid oder Zinkchlorid, zieht von der im ersteren Fall erhaltenen Bleichlorosulfidschmelze die obenauf schwimmende Masse mit dem Zink und der Gangart ab und elektrolysiert das Bleichlorosulfid für sich. **(D. R. P. 250 309.)**

Zur Abscheidung von Metallen aus den schwerschmelzbaren Broken-Hillerzen und ihren Aufbereitungsprodukten, die etwa 40% Zink und 12% Blei, aber auch 50% des letzteren und weniger als 12% Zink neben etwas Silber enthalten können, behandelt man die Metallsulfide in zwei oder mehreren Phasen mit geschmolzenem Zinkchlorid, wobei die schmelzflüssige Masse abwärts fließt und der feste Rückstand in dem ihn enthaltenden Behälter sich aufwärts bewegt. Die erhaltene Schmelze, die nunmehr Zink- neben Bleichlorid und etwas feinverteiltes suspendiertes Zinksulfid enthält, wird mit Wasser mit oder ohne Zusatz von Säure behandelt, wobei das aus dem Zinksulfidrückstand ausgewaschene Bleichlorid der Lösung der Schmelze zugesetzt wird, so daß aus dem suspendierten Zinksulfid Zinkchlorid entsteht, das die Bleiverbindungen ausfällt. **(D. R. P. 251 039.)**

Zur Verarbeitung von Silber-Blei-Zinkerzen durch Schmelzen mit Chlorzink oder seinen Doppelsalzen und Fällen des Bleies aus wässeriger Lösung granuliert man die bleichloridhaltige Schmelze ohne Gangart und Erz zu trennen, in Wasser, das sich sofort erwärmt, während die Granulation in Lösung geht, und filtriert die heiße, chlorzinkhaltige Flüssigkeit mit dem gelösten Bleichlorid von den festen Bestandteilen. Aus dem Filtrat wird das Bleichlorid partiell auskrystallisiert und für sich behandelt oder man fällt das gesamte Chlorblei durch Zink als Bleischwamm aus. **(D. R. P. 273 483.)**

Zur Abscheidung von Blei und Silber laugt man die chlorierend gerösteten Schwefelerze mit kaltgesättigter, Blei- und Ferrichlorid enthaltender Salzlösung. **(A. P. 1 402 732.)**

Zur Trennung von Blei und Antimon aus Erzen erhitzt man ein inniges Gemenge des Erzpulvers und leicht zersetzlicher Schwermetall- oder Erdalkalimetallchloride auf mäßige Rotglut, nach einer Ausführungsform des Verfahrens in einem Gasstrom, der Chlor oder Salzsäure enthält, und laugt das gebildete Bleichlorid mit Wasser oder Salzlösungen aus, wobei das unveränderte Antimonprodukt im Rückstande bleibt. Man kann auch, besonders bei Verarbeitung oxydischer Produkte oder auch Legierungen, sog. Speisen, die metallisches Blei und Antimon enthalten, namentlich wenn der Antimongehalt den Bleigehalt erheblich übersteigt, außer dem reagierenden Chlorid einen Überschuß eines nicht reaktionsfähigen Alkali- oder Erdalkalimetall-

halogenides oder Doppelsalze, wie z. B. Carnallit, zusetzen, so daß bei entsprechender Hitze eine dünnflüssige Schmelze entsteht, aus der sich das Antimon zu Boden setzt, während das Blei mit der Chloridschmelze abgezogen werden kann. **(D. R. P. 277 241.)**

287. Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure-(Salpeter)-, Alkali- und Schwefelalkalilaugung und -schmelze.

Bei Entsilberung von Werkblei vermahlt man Bleioxyd oder Oxychlorid zur Bildung von Bleichlorid mit wässriger Salzsäure, laugt das gleichzeitig gebildete Chlorsilber mit starker Salzsäure oder Kochsalzlösung aus und scheidet es durch Bleischwamm oder feinzerteiltes Blei ab. Man kann das Silberchlorid auch in Gegenwart des Bleichlorides dadurch reduzieren, daß man es in einem geschlossenen Gefäß über metallischem Blei schmilzt, durch Wiederholung des Verfahrens das Bleibad anreichert und das Silber dann in bekannter Weise abtreibt. Die Methode bei Verwendung von Bleiglätte und die Gewinnung des Silbers aus dem Rohblei, das nach Bildung der Glätte zurückbleibt, ebenso wie die elektrolytische Zerlegung des Bleichlorides in Blei und Chlor sind in der Schrift näher beschrieben. **(D. R. P. 78 896.)**

Silberhaltige sulfidische Erze werden mit Salzsäure zum Zerfall gebracht, wobei man Metallchloride gewinnt, die man schmilzt, um die wertvollen Metalle zu gewinnen. Als Nebenprodukt gewinnt man Schwefelwasserstoff und weiter Ätznatron und andere Natronprodukte, die ihrerseits weiterverwendet werden. **(D. R. P. 92 805.)**

Zur Laugung 8,86proz. Bleierze eignet sich am besten schwach schwefelsaure Kochsalzlösung; aus carbonatischen Erzen lassen sich so unmittelbar, aus geschwefelten nach sulfatisierendem Rösten 95% des Bleies extrahieren. **(F. Peters, Glückauf 1919, 796.)**

Zur Aufschließung von Bleierzen behandelt man den Bleiglanz, Anglesit oder Cerussit mit schwefelsäurehaltiger Salzsäure, verarbeitet den im wesentlichen aus Bleisulfat bestehenden Rückstand z. B. auf Bleicarbonat und verwendet die abgegossene Flüssigkeit nach Ergänzung des Säuregehaltes zum Aufschließen neuer Bleierzmengen. **(D. R. P. 88 918.)**

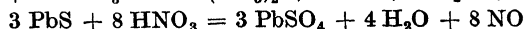
Zur Laugung trocken nicht verarbeitbarer gerösteter Zink-Bleierze arbeitet man zunächst im offenen Gefäß mit nur so viel Schwefelsäure, daß etwa 66% des Zinks in Lösung gehen, und laugt dann erst unter Druck bei hoher Temperatur. **(D. R. P. 326 594.)**

Nach dem Rankin-Westling-Reduktionsprozeß von sulfidischen Erzen löst man das Material in Salpetersäure, die je nach ihrer Konzentration in verdünntem bzw. starkem Zustande, in letzterem Falle unter Druck nach den beiden Gleichungen



$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$$

bzw.

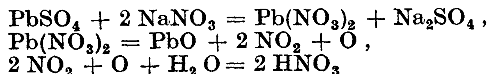


$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,PbSO_4 + 4\,H_2O + 8\,NO$$

wirkt, fällt die Metalle aus und gewinnt in dem unlöslichen Rückstand etwa enthaltenes Gold durch Platten- oder Pfannenamalgamierung. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt in erster Linie von der restlosen Wiedergewinnung der Salpetersäure ab, deren Ausführung nebst den Kosten der Behandlung und weiteren Einzelheiten **J. E. Harding** in **Mining Science 63, 11** beschreibt.

Zur Anreicherung der Edelmetalle im Blei setzt man der Schmelze statt das gewöhnliche Treibverfahren auszuüben, den zur Oxydation des Bleies erforderlichen Sauerstoff in Form von salpetersauren Salzen zu, verschmilzt also Werkblei mit Salpeter und erhält Bleioxyd im Gemenge mit Blei, das den gesamten Silbergehalt des Werkbleies enthält. Man schlämmt dann das Bleioxyd ab oder löst es zur gleichzeitigen Gewinnung von Bleizucker in Essigsäure und verwendet das silberreiche Blei bei folgenden Operationen bis zu seiner genügenden Anreicherung an Silber. Man kann auch Werkblei und Rhodankalium erhitzen und erhält so neben Cyankalium ein Gemenge von Schwefelblei und Blei, von denen letzteres ebenfalls das Gesamtsilber enthält. **(D. R. P. 94 740.)**

Auch zur Verarbeitung von Bleisulfat erhitzt man es im Sinne der Gleichungen



$$PbSO_4 + 2\,NaNO_3 = Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4\,,$$
$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2\,NO_2 + O\,,$$
$$2\,NO_2 + O + H_2O = 2\,HNO_3$$

mit Salpeter bis zur beginnenden Rotglut. **(D. R. P. 99 531.)**

Zur Reinigung von Blei erhitzt man es mit einem Gemisch von Ätzalkalien und Schwefel und führt so Antimon, Zinn und Arsen als Sulfosalze der Alkalien in Lösung, während die übrigen Verunreinigungen über die Sauerstoffverbindungen unlösliche, sich abscheidende Schwefelverbindungen geben. Das Verfahren eignet sich besonders zur Entfernung des Zinks aus dem Zinkschwamm als Schwefelzink und führt in einem Arbeitsgange zu einer Blei-Silberlegierung. **(D. R. P. 218 839.)**

Zur Gewinnung von Blei aus seinen Verbindungen, besonders aus den Oxyden und Sulfaten erhitzt man sie mit 3 Tl. Ätznatron und 1 Tl. Schwefel oder statt des letzteren Schwefelnatrium oder Natriumpolysulfid oder mit gleichen Teilen Ätznatron und Natriumthiosulfat kurze Zeit auf 400—500°. **(D. R. P. 223 667.)**

Zur Auslaugung von Blei aus bleihaltigen Zinkoxyden verwendet man als Lösungsmittel Ätzalkali und dampft die bleihaltige Alkalilösung zum Sirup ein, wobei sich der größere Teil des gelösten Bleies in Form von Sauerstoffverbindungen abscheidet. Verdünnt man nun diesen Sirup möglichst rasch durch Zugabe von Wasser, so erhält man einen festen Rückstand jener Sauerstoffverbindungen und eine schwach bleihaltige Ätzalkalilösung, die wieder in den Betrieb zurückgeht. **(D. R. P. 276 776.)**

Zur Trennung von Bleiglanz - Antimonglanz kann man auf dem Wege der Laugung in der Weise verfahren, daß man das Erz mit heißer Schwefelnatriumlösung behandelt, zur Beschleunigung des Prozesses Natriumsulfat zusetzt und gleichzeitig das Eisen als Eisensulfid quantitativ abscheidet. Man erhält so bis zur Sättigungskonzentration Mischkrystalle von Sb_2S_3 gelöst in PbS, die man quantitativ in Antimonglanz und Bleiglanz trennen kann, wenn man das Konzentrat $Pb_2Sb_2S_5$ unter Zusatz von Antimonglanz erschmilzt. **(K. Wagenmann, Metallurgie 9, 518 u. 537.)**

288. Bleisalz-Naßelektrolyse.

Betts, A. G., Bleiraffination durch Elektrolyse. Übersetzt von V. Engelhardt. 35. Bd. der Monographien über angewandte Elektrochemie. Halle 1910.

Als Elektrolyt für die Bleiraffination eignet sich eine Lösung von Bleisulfat und Natriumacetat, ferner werden auch Bleisilicofluoridlösungen und Bleiborofluoridlösungen vielfach verwendet. Letztere, die zum unmittelbaren Verbleien des Stahles dienen können, erhält man durch Lösen von Borsäure in Flußsäure, Zufügen einer Bleicarbonatpaste und Verdünnen unter Zugabe von Leim. Noch befriedigender soll eine Lösung von Bleicyanid in heißem Wasser arbeiten. Statt des Leimes, der gute Abscheidungen nur im Bleiperchloratbade veranlaßt, kann in denselben Elektrolyten auch Nelkenöl dienen, in Acetat- und Nitratelektrolyten ist es wertlos. In den Acetatbädern bewirkt ein mit kochendem Wasser gewonnener Pappelholzauszug ebenso ausgezeichnete Abscheidungen wie Aloe, das auch als Zusatzmittel für Nitratbäder, nicht aber für Perchloratelektrolyten dienen kann, da es in diesen Bädern zur Bildung von Auswüchsen an der Kathode führt. **(F. Peters, Glückauf 1919, 796.)**

Man elektrolysiert mit einer Lösung, die in 100 ccm 8 g Blei und 15—16 g Siliciumfluorid neben 400—500 g Leim, letzteren für je 100 kg niederzuschlagenden Bleies, enthält, zwischen 30 und 35° und erzielt bei richtiger Leitung des Vorganges etwa 90% Stromausbeute. Der der Hauptmenge nach an den Anoden festhaftende Schlamm wird zeitweise abgebürstet und gesammelt und läßt sich soweit auswaschen, daß er weniger als 1% Bleisiliciumfluorid enthält. Die Elektrolysiergefäße werden aus Holz erzeugt, das man mit einer Asphaltauskleidung versieht. Der gesamte Bleiverlust beträgt nur 0,25%, die Mehrausbeute an Gold und Silber über 1,5% und auch das Wismut wird vollständig ausgebracht, während das raffinierte Blei von diesen Elementen völlig frei ist. **(A. G. Betts, Metallurgie 1909, 233.)**

Sorgt man bei der elektrolytischen Herstellung von metallischem Blei für die Anwesenheit genügender Mengen freier Säuren, die die Abscheidung der basischen Salze verhindern, so erhält man, besonders bei gutem Rühren oder ferner bei Gegenwart von Ammoniumpersulfat oder auch Hydrochinon, Pyrogallol oder von anderen reduzierenden Stoffen (auch unterchloriger Säure) das Blei in zusammenhängender glänzender Form ausgeschieden. In alkalischer Lösung tritt Schwammbildung ein, doch gelingt es auch dann zusammenhängende Niederschläge zu erhalten, wenn die Konzentration der Hydroxylionen nicht zu groß genommen wird, da diese die Bleikathionen vermindern und die Bleisuperoxydionen vermehren. **(L. Glaser, Z. f. Elektrochem. 7, 365 u. 381.)**

Die elektrolytische Bleiausscheidung erfolgt stets dann in schwammiger Form, wenn der Elektrolyt Plumbisalz enthält. Verwendet man daher eine Platinanode in verdünnter Salzsäure und eine Bleikathode in Bleichloridlösung oder eine Lösung von Bleiacetat in verdünnter Essigsäure zwischen Bleielektroden, so erhält man, da diese Lösungen keine Plumbisalze enthalten, blättriges und glänzendes Blei. Der Bleischwamm der negativen Akkumulatorplatten verdankt seine Entstehung ebenfalls dem Plumbisulfat, das sich in der Akkumulatorensäure, besonders reichlich im Ruhezustand, nachweisen läßt. **(K. Elbs und F. W. Rixon, Z. f. Elektrochem. 9, 267.)**

Das Verfahren der elektrolytischen Raffination von Blei unter Zusatz von Gelatine oder Pflanzenschleim zu einem Elektrolyten, der aus einer freie Überchlorsäure enthaltenden Bleiperchloratlösung besteht, ist in **D. R. P. 223 668** beschrieben. Die Perchlorate und die Überchlorsäure werden bei der Elektrolyse stets wieder völlig regeneriert und weder reduziert noch sonst zerstört. Das organische Kolloid verhindert, daß sich das abgeschiedene Blei an der Kathode krystallinisch absetzt.

Zur elektrolytischen Gewinnung von reinen, dichten und gleichförmigen Bleiniederschlägen aus Bleisalzen starker nicht oxydierender Säuren, die leichtlösliche Bleisalze zu bilden vermögen und die Essigsäure beträchtlich an elektrischer Leitfähigkeit übertreffen, setzt man dem Elektrolyten auf 5000 Tl. 1 Tl. Gelatine zu und erhält so bei einer Stromdichte von 1—2 Amp. pro qdm und einer Spannung von 0,15—0,35 Volt einen dem Walzblei an Dichte gleichkommenden Bleiniederschlag vom spez. Gewicht 11,3. Außer kieselfluorwasserstoffsaurem Blei lassen sich auch die Bleisalze organischer Sulfosäuren und Borflußsäure, an Stelle der Gelatine Phenole, Ameisensäure, Hydrochinon und schweflige Säure verwenden. Das Verfahren eignet sich auch zur Er-

zeugung festhaftender Bleiniederschläge, doch dürfen höhere Stromdichten nicht angewendet werden, da sonst hartes, sprödes, silberweißes Metall erhalten wird. **(D. R. P. 198 288.)**

Zur elektrolytischen Raffination von Blei bedient man sich eines Elektrolyten, der 4—8% Blei als Carbonat, 11% Kieselfluorwasserstoffsäure und im Liter 0,1 g Gelatine enthält. Mit einer Stromdichte von 0,5—1,0 Amp./qdm erhält man das Blei in Form zusammenhängender Platten. Das Verfahren eignet sich auch zur Reinigung von stark verunreinigtem Anodenblei und zur Trennung des Bleies von Kupfer, Wismut und Antimon und ferner auch zur Abscheidung des Cadmiums, das aus gelatinehaltigen Lösungen ebenso wie das Blei gewonnen werden kann. Auch Legierungen mit Platin geben an der Kathode reines Blei und an der Anode einen Schlamm, der aus der krystallinischen Verbindung $PtPb_2$ besteht. Die Stromausbeuten betragen durchschnittlich 98%; der Elektrolyt zersetzt sich allmählich unter Abscheidung von Kieselsäure und Bleifluorid. **(H. Senn, Z. f. Elektrochem. 1905, 229.)**

Zur elektrolytischen Abscheidung von Blei bildet man den Elektrolyten aus einer Lösung von krystallisierten basischen Doppelsalzen des Bleies mit Salpetersäure und salpetriger Säure, insbesondere $Pb(NO_3)OH \cdot Pb(NO_2)OH$ mit überschüssiger Eichenrindengerbsäure unter Zugabe von Bleinitrat als Leitsalz. Die Gerbsäure wirkt vermöge ihres Gehaltes an Eichenrot, das in anderen Gerbsäuren nicht enthalten ist; diese sind daher ebenso wie Gallussäure oder Zuckerarten unwirksam. Man bringt die Erzstücke zweckmäßig in Jutesäcke, in denen Kohlenstäbe den Kontakt herstellen, und taucht diese Anoden nur soweit in den Elektrolyten ein, daß er die Kohlenstücke nicht berührt. In dem Maße, als das Blei aufgelöst wird und die anderen Beimengungen sich in den Säcken absetzen, füllt man oben neue Erzstücke nach. Große Bleiglanzstücke oder Platten aus Bleiglanzpulver können für sich als Anode verwendet werden. **(D. R. P. 239 222.)**

Zur Silberabscheidung aus Werkblei elektrolysiert man dieses als Anode in einer Bleinitratlösung bei Gegenwart von Salzsäure, so daß unlösliches Chlorsilber entsteht, das sich als feiner Schlamm an den Anoden absetzt, während das Blei an der Kathode zur Abscheidung gelangt. **(D. R. P. 92 022.)** Dieses Verfahren läßt sich auch auf die elektrolytische Zerlegung solcher Silberlegierungen anwenden, die neben Blei andere Metalle, z. B. Zink und Blei enthalten. Man elektrolysiert auch dann mit Stoffen, die geeignet sind, ähnlich wie die salpetersauren Salze, sämtliche vorhandenen Metalle der als Anoden in die Bäder eingeführten Legierungen in Lösung überzuführen. Da aber auch neben dem Blei zugleich gelöstes Zink an den Kathoden niedergeschlagen werden soll, wählt man in diesem Falle als Elektrolyten ein Gemenge von Blei- und Zinknitrat in dem gleichen Verhältnis, in dem die beiden Metalle in der Legierung enthalten sind. **(D. R. P. 95 194.)**

Die Gewinnung von Blei neben Sulfaten und Chlor durch Zersetzung von Bleisulfat durch eine kochende konzentrierte Magnesiumchlorid-Kochsalzlösung, Abscheidung des größten Bleichloridteiles durch Abkühlung und des Alkalisulfates durch weitere Abkühlung, wobei vorher das Silber durch Zink ausgefällt werden kann, und der Bleirest durch Wiederholung des Verfahrens gewonnen wird, worauf man schließlich die gewonnene Bleichloridlauge elektrolysiert, ist in **D. R. P. 72 804** beschrieben.

Ein Verfahren der Bleiraffination bzw. zur Aufarbeitung von Calcium- und Magnesiumchloridlaugen der Kali- und Ammoniaksodaindustrie besteht in der Zersetzung des betreffenden löslichen Chlorides mit Bleinitrat, folgende elektrolytische Zerlegung des erhaltenen Bleichlorids zu Chlor und reinem Blei und andererseits der Zersetzung des gebildeten Nitrates in Salpetersäure und die betreffende Base. Erstere dient zur Auflösung des aus silberhaltigem Werkblei erhaltenen Bleioxydes, letztere zur Herstellung des löslichen Chlorides. **(D. R. P. 75 781.)** S. a. [328].

289. Schlacken-, Rauch-, Schlamm-, Schaum-, Sammlerrückstandsverarbeitung. Legierungen trennen.

Zum Aufschließen von metallhaltigen Bleiofenschlacken extrahiert man das Schlackenmehl mit verdünnter heißer Salzsäure, um vor allem das silicatische Eisen frei zu machen, weniger um einen Teil der Begleitmetalle herauszulösen, wäscht den Rückstand neutral, röstet ihn und entzieht nunmehr erst abermals mit Salzsäure oder auch Schwefelsäure den Rest der wertvollen Metalle. **(D. R. P. 90 750.)**

Zur Aufschließung zink- und bariumhaltiger Bleischlacken verschmilzt man sie mit Calciumchlorid gemischt bei 1200° oxydativ, mahlt das nach der Gleichung



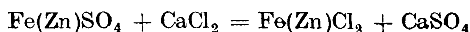
$$BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS; \qquad CaS + 2\,O_2 = CaSO_4$$

erhaltene Reaktionsgemisch kalt, laugt es mit warmem Wasser aus und erhält so chemisch reines Bariumchlorid in Lösung und einen Zink-Eisensilicatrückstand, der noch feucht mit 50grädiger Schwefelsäure gemischt unter Selbsterhitzung nach der Gleichung



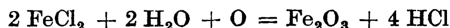
$$Fe(Zn)SiO_3 + H_2SO_4 = Fe(Zn)SO_4 + H_2O + SiO_2$$

reagiert. Diese Masse wird dann mit Calciumchlorid gemischt, gekollert und unter Luftzutritt im Ofen auf 500° erhitzt, so daß man nach der Gleichung



$$Fe(Zn)SO_4 + CaCl_2 = Fe(Zn)Cl_2 + CaSO_4$$

die Chloride erhält, von denen sich beim Erhitzen nach der Gleichung



$$2\,FeCl_2 + 2\,H_2O + O = Fe_2O_3 + 4\,HCl$$

nur das Eisenchlorid zersetzt. Das Salzsäuregas wird über Kalk aufgefangen, so daß man wieder Calciumchlorid gewinnt. Beim Auslaugen des letzten Rückstandes resultieren: eisenarme, konzentrierte Zinkchloridlauge und ein auf eine feurigrote Farbe verarbeitbarer Eisenoxyd-Gipsrückstand. **(D. R. P. 112 018.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens ersetzt man das Calciumchlorid durch Magnesiumchlorid, das man der zink- und bariumhaltigen Bleischlacke und dem auszuglühenden Rückstand zusetzt. **(D. R. P. 133 687.)**

Über die Verwertung von Blei-Hochofenschlacken als Ersatz für Kies zu Betonfundamenten, für Aufschüttungszwecke im Straßen- und Eisenbahnbau und neuerdings auch die Gewinnung des etwa 8% betragenden Zinkgehaltes dieser Schlacke, die sonst hüttenmännisch nicht verarbeitbar ist, durch ihre Behandlung mit Calciumoxyd und Kohle, wobei Zinkoxyd ausgetrieben wird, das man in Sackfiltern sammelt (Verfahren von **Schmidt** und **Desgraz**), siehe **E. v. Schlippenbach, Metall u. Erz 13, 437.**

Zur rationellen Aufarbeitung des Bleihüttenrauches mahlt man den Flugstaub nach **L. S. Hughes** mit konzentrierter Ätznatronlösung und schlämmt das gebildete Bleihydroxyd während die Mühle weiterläuft mit einem Wasserstrom ab, da sonst das Gemisch mit Bleioxydhydrat und Natriumsulfat zu einem festen Kuchen erstarren würde. Das so gewonnene Hydroxyd bildet ein billiges Ausgangsmaterial für die Herstellung von Bleichromat und Bleiarseniat. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 57.)**

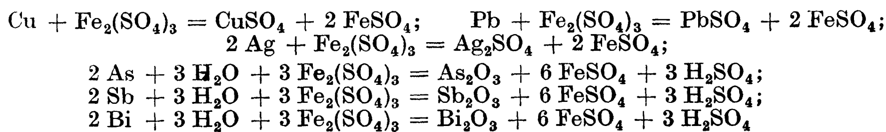
Diese neuerdings immer mehr zur Aufnahme gelangende Methode der Filtration des Bleihüttenrauches durch Säcke ist von **G. Kroupa** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 62, 678** beschrieben.

Zur Aufarbeitung der durch Waschen von der Kieselfluorwasserstoffsäure befreiten Bleiraffinationsschlämme entzieht man ihnen etwa 50% des gesamten Antimons durch kochendes Ätznatron, scheidet dann aus der geklärten Lösung elektrolytisch Arsen und den Rest des Antimons auf Blei oder Eisen ab und gewinnt so bei Anwendung einer Bleikathode eine Hartbleilegierung von 25% Antimon und 75% Blei. Der Schlamm wird dann zur Ausscheidung von Kupfer, Eisen und Wismut wieder mit 15proz. Schwefelsäure behandelt, worauf man die filtrierten und kochend gewaschenen Schlämme trocken mit Salpeter und Soda im Flammofen verschmilzt. **(R. L. Whitehead,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1861.)**

Zur Aufarbeitung der Anodenschlämme von elektrolytisch raffiniertem Blei behandelt man den Schlamm mit Ferrisulfat, das Kupfer und Arsen löst und das Antimonoxyd unverändert läßt, und löst dann das letztere mittels Flußsäure aus dem Rückstande heraus. **(D. R. P. 187 518.)**

Zur Aufarbeitung des Bleiraffinerieschlammes behandelt man ihn zwecks Lösung von Antimon, Arsenik, Tellur und Selen zunächst mit Natriumpolysulfid, filtriert, scheidet das Antimon elektrolytisch aus, und regeneriert die Natriumsulfidlösung, wobei, wenn die Arsenikanreicherung weit genug gediehen ist, die Brühe auf 35° Bé verdampft und das ausgeschiedene Arsen filtriert wird. Der von der Sulfidbehandlung verbleibende Rückstand wird zur Umwandlung der Sulfide des Silbers, Bleis, Wismuts, Kupfers und Goldes in Sulfate geröstet; man behandelt das Röstprodukt mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure nach und löst so Kupfersulfat, etwas Wismutsulfat und den größten Teil des Silbersulfates, filtriert diese Lösung von dem Rückstand, der neben metallischem Gold und Silber Bleisulfat und basisches Wismutsulfat enthält, fällt Silber und Wismut durch Kupfer, verschmilzt die gefällten Metalle im Flammofen und erzeugt aus dem gewonnenen Wismutoxyd wie üblich metallisches Wismut. Das Silber-Wismutfällungsfiltrat wird zum Auskrystallisieren des Kupfersulfates stehen gelassen und enthält noch wiedergewinnbare freie Schwefelsäure. Den Rückstand von Gold, Silber, Blei- und basischem Wismutsulfat verschmilzt man ebenfalls im Flammofen, um das Blei und Wismut abzuscheiden und letzteres auszubringen, die Gold-Silberlegierung wird wie üblich geschieden. **(A. P. 908 603.)**

Zur Verarbeitung der Anodenschlämme bei der Blei- und Kupferraffination setzt man sie einer aus dem Betrieb stammenden Ferrisulfatlösung (4—5% Eisen als Ferrisulfat, 0,5—1% als Ferrosulfat, 1% Kupfer als Sulfat und 4—6% Schwefelsäure) nach Zusatz kupferhaltigen Materiales (Oxyd, Oxydul oder Hammerschlag) und nach vollendeter Lösung der Kupferverbindungen unter dem Einfluß eingeblasener Luft- und Dampfstrahlen zu und bewirkt so nach den Reaktionen



$$Cu + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2\,FeSO_4; \quad Pb + Fe_2(SO_4)_3 = PbSO_4 + 2\,FeSO_4;$$
$$2\,Ag + Fe_2(SO_4)_3 = Ag_2SO_4 + 2\,FeSO_4;$$
$$2\,As + 3\,H_2O + 3\,Fe_2(SO_4)_3 = As_2O_3 + 6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4;$$
$$2\,Sb + 3\,H_2O + 3\,Fe_2(SO_4)_3 = Sb_2O_3 + 6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4;$$
$$2\,Bi + 3\,H_2O + 3\,Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2O_3 + 6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4$$

die Umwandlung der Schlammbestandteile in die bezüglichen Sulfate oder Oxyde. Die weitere Aufarbeitung der Lösung schildert **G. Betts** in **Elekt. Ind. 1905, 473.**

Zur Extraktion des oxydischen oder sulfatischen Bleies aus unreinen Produkten, z. B. Bleikammerschlamm, mit gleichzeitiger Gewinnung von Magnesiumsulfat und Selen, kocht man

das Material mit Magnesiumchloridendlauge und gewinnt das Selen aus den angereicherten Lösungsrückstand. **(D. R. P. 227 389.)**

Über das Verschmelzen von Rückständen aus Akkumulatorenbatterien zunächst in einem Röstofen, bis zu der durch gebildetes Bleioxyd entstandenen gelben Färbung, und dann erst im Bleiwindofen, siehe das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 576.**

Zur Verarbeitung des bei der Entsilberung des Werkbleies mit Zink anfallenden Zinkschaumes, der etwa 90% Blei, 8—10% Zink und 0,5—2% Silber enthält, übergießt man den Schaum mit Zinkvitriollösung und elektrolysiert mit einer Zinkblechkathode, wobei sich auf ihr Zink niederschlägt und zugleich Zink gelöst wird, so daß der Elektrolyt seine Konzentration bewahrt. Allmählich umhüllt sich der Rest des Zinkschaumes mit Blei, man unterbricht den Prozeß und unterwirft den nunmehr konzentrierten Zinkschaum einem Seigerprozeß, bei dem sich ein leicht abtreibbarer, leicht schmelzbarer Teil des Bleies abscheidet, während ein zinkreicher Teil zurückbleibt, der abermals elektrolytisch entzinkt wird. **(D. R. P. 33 589.)**

Über die Scheidung von Zinn und Blei aus Zinnbleilegierungen nach dem bei der Wismutraffination erprobten, hier jedoch praktisch wegen der hohen Zinnverluste undurchführbaren Verfahren von **Borchers** siehe **L. Peetz, Metallurgie 1904, 281 u. 336.**

290. Bleiverbindungen: Oxyde und Salze.

Deutschl. Bleioxyd 1/2 1914 E.: 2410; A.: 30 267 dz.
Deutschl. Bleizucker 1/2 1914 E.: 740; A.: 8562 dz.

Zur Herstellung von Bleiglätte und Mennige mischt man den aus Bleiglanz entwickelten Bleirauch mit Soda oder Ätznatron, röstet das Gemenge, wäscht das Röstprodukt zur Abscheidung des Arsens und Antimons als Natriumverbindungen aus und filtriert vom Bleioxyd. Bei Gegenwart von Zink entfernt man dieses zunächst durch Kochen mit Schwefelsäure; war Bleisulfid vorhanden, so kocht man vorher mit Chlorkalklösung aus. **(D. R. P. 21 296.)**

Zur Herstellung von Bleioxyd glüht man ein Gemisch von Bleipulver mit Erdalkaliorthoplumbat oder vermischt geschmolzenes Blei bei Rotglut mit der äquivalenten Menge des Plumbates und trennt nun aus der Schmelze



$$Ca_2PbO_4 + Pb = 2\,PbO + 2\,CaO$$

das Bleioxyd durch Abschlämmen des Erdalkalis ab. **(D. R. P. 82 985.)**

Zur Gewinnung von Bleioxyd aus Bleiglanz und anderen geschwefelten Bleierzen erhitzt man das Ausgangsmaterial zur Bildung von basischem Bleisulfat mit Bleioxyd unter Luftzutritt, erhitzt das abgekühlte Produkt dann weiter im Gemenge mit Ätzalkalien, laugt nach Lösung des Alkalisulfates die verbleibenden Bleioxyde mit heißen Ätzalkalien aus und bringt die so erhaltenen bleioxydhaltigen Alkalilösungen in heißem Zustande mit schwammigem Blei in Berührung, um alles Bleioxyd zu krystallisierendem Monoxyd zu reduzieren, wodurch die Ätzalkalilösung als Lösungsmittel dauernd verwendbar bleibt. **(D. R. P. 123 222.)**

Zum Extrahieren von Bleioxyd aus bleioxydhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten verwendet man bei Gegenwart von Kalk oder anderen Alkalien Zucker oder Melasse und scheidet aus der geklärten Lauge das Bleioxyd durch Dialyse oder Fällung aus. Erze mit 10 oder 12% Blei lassen sich so durch einstündiges Rühren mit einer 7—10proz. Zuckerlösung bei 30—60° völlig entbleien. Die Abscheidung erfolgt durch Einleitung von Kohlensäure als Bleicarbonat oder mit Schwefelsäure als Sulfat. **(D. R. P. 198 072.)**

Ein Verfahren zur Umwandlung von metallischem Blei in Bleioxyd ist durch Behandlung fein verteilten, in einem hohen geschlossenen Kessel geschmolzenen, stark verrührten Bleies mit einem überhitzten Luft-Wasserdampfgemisch gekennzeichnet. Man erreicht ein Endprodukt, das 99,5% Bleioxyd enthält, in einem Betrieb, der die Erneuerung der klein gewählten Chargen alle 5 Minuten erfordert. **(D. R. P. 229 245.)**

Eine Vorrichtung zur Herstellung von Bleioxyden ist in **D. R. P. 239 772** beschrieben.

Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Bleioxyd aus geschmolzenem Blei, Wasserdampf und Luft sind in **D. R. P. 228 729** beschrieben. Vgl. ferner:

Verfahren zur Herstellung von Bleioxyd aus fein zerstäubtem, geschmolzenem Blei mittels Luft oder eines anderen sauerstoffhaltigen Gasgemisches in besonderer Apparatur. **(D. R. P. Anm. B. 75 096; Kl. 22 f.)**

Vorrichtung zur Herstellung von staubförmigem Bleioxyd aus geschmolzenem Blei, überhitztem Wasserdampf und Luft in kontinuierlichem Betriebe. **(D. R. P. Anm. W. 37 619; Kl. 22 f.)**

Vorrichtung zur Herstellung von Bleioxyd aus fein zerstäubtem, geschmolzenem Blei mit Sauerstoff oder Luft, evtl. im Gemenge mit Wasserdampf, wobei die Zerstäubung durch ein schnellaufendes, auf die Oberfläche des Bleibades aufschlagendes Rührwerk bewirkt wird. **(D. R. P. 292 695.)**

Vorrichtungen zur steten Gewinnung von staubförmigem Bleioxyd aus geschmolzenem Blei und einem Gemenge von überhitztem Wasserdampf und Luft. **(D. R. P. 259 104, 259 882, 265 641 und 266 348.)**

Zur Ausscheidung von Bleioxyden aus einem Gemenge von Bleioxyd und Zinkoxyd löst man das Blei in heißer Ätzbarytlösung auf, fällt es mit Schwefelbarium als Schwefelblei

aus und regeneriert gleichzeitig die Ätzbarytlösung, so daß man sie von neuem zur Auflösung des Bleies aus Rohoxyden verwenden kann. **(D. R. P. 263 938.)**

Zur Herstellung von Bleioxyd erhitzt man basisches Bleicarbonat zusammen mit organischen Stoffen bis zu deren Oxydation in einer Drehtrommel auf etwa 315° und bringt die Masse dann in einen geschlossenen mit Kohlensäure-Auslaßventil versehenen auf 600° geheizten elektrischen Ofen. **(A. P. 1 376 581.)**

Bei der Herstellung von Bleichlorid durch Fällen einer Bleinitratlösung mittels Salzsäure empfiehlt es sich während der Auflösung und während der Fällung zwecks Oxydation der gebildeten niedrigen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen Luft einzublasen. **(D. R. P. 52 620.)**

Zur Herstellung von Bleinitrat bringt man eine wässerige Lösung von Bleisilicofluorid (aus Bleiglätte und heißer wässeriger Kieselflußsäure) nach der Gleichung



$$PbSiF_6 + 2\,NaNO_3 = Na_2SiF_6 + Pb(NO_3)_2$$

mit Chilesalpeter zur Reaktion. **(D. R. P. 164 609.)**

Zur Herstellung von Bleisulfat vergast man Bleiglanz und verbrennt das Gas unter Luftzutritt. **(D. R. P. 77 122.)**

Zur Gewinnung von Bleisulfat löst man Blei bei Gegenwart von Quecksilber oder Kupfer oder den Salzen dieser Metalle bei 90—100° in Oleum und scheidet das Sulfat durch Verdünnung der Lösung aus. Der Zusatz der Metalle bewirkt die Herabsetzung der Bildungstemperatur des Bleisulfates. **(E. P. 155 945.)**

Zur Gewinnung von Bleisulfat verflüchtigt man geschmolzene Bleiglätte durch Überleiten heißer Luft, mischt den Dampf mit Schwefeldioxyd und überschüssiger Luft und erhitzt das Gemisch auf die zur Bildung des Bleisulfates erforderliche Temperatur. **(A. P. 1 187 949.)** — Siehe auch den Abschnitt „Mineralfarben".

Zur Gewinnung von essigsaurem Blei löst man 100 Tl. Blei in einem kochenden Gemisch von 54 Tl. verdünnter Salpetersäure (1,2) und 145 Tl. 40proz. Essigsäure. Wenn das Blei gelöst ist läßt man erkalten und das Salz auskrystallisieren. **(D. R. P. 45 733.)**

Zur Herstellung von Bleizucker kann man auch nach dem Wultzeschen Bleiweiß-Löseverfahren **[698]** arbeiten. Man erzeugt zu diesem Zweck im Lösebottich eine konzentrierte basische Bleiacetatlösung und neutralisiert sie in einer kupfernen Pfanne bei 100° mit konzentrierter Essigsäure, so daß beim Erkalten ein großer Teil des Bleizuckers auskrystallisiert. Die konzentrierte Mutterlauge wird dem Lösebottich direkt wieder zugeführt. **(O. Wentzki, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2253.)**

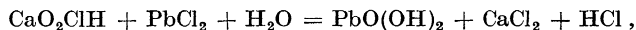
Um Bleizuckerlösungen zu klären kocht man Bleiglätte mit Essig und versetzt dann mit etwas Milch, die beim Gerinnen die Unreinigkeiten niederschlägt. **(D. R. P. 51 865.)**

291. Bleisuperoxyd und Plumbate.

Über die Herstellung von Bleisuperoxyd aus Bleiweiß durch Kochen mit Chlorkalklösung siehe **Puscher, Polyt. Notizbl. 1856, 186.**

Zur Gewinnung von Bleisuperoxyd kann man nach **A. Fehrmann** eine konzentrierte 50—60° warme Lösung von Chlorblei mit einer Chlorkalklösung versetzen, solange Niederschlagsbildung erfolgt, worauf man das erhaltene Produkt unter Luftabschluß gut auswäscht. **(Ber. 1882, 1882.)**

Um die Reaktion der Bildung von Bleisuperoxyd aus Chlorkalk und Chlorblei in wässeriger Lösung zu beschleunigen und die Chlorentwicklung beim Erwärmen des Gemisches zu verhindern:





$$CaO_2ClH + PbCl_2 + H_2O = PbO(OH)_2 + CaCl_2 + HCl\,,$$
$$PbO(OH)_2 + 4\,HCl = PbCl_2 + 3\,H_2O + Cl_2\,,$$

gießt man die Lösung von Chlorblei in heißer Calciumchloridlauge zur Erzielung der Umsetzung



$$2\,PbCl_2 + Ca(OH)_2 + 2\,CaOClOH = 2\,PbO(OH)_2 + 3\,CaCl_2$$

in ein Gemisch von Chlorkalk und Kalkmilch. Ebenso erhält man das Superoxyd in einfacher Weise, wenn man in ein Gemisch von 2 Mol. Chlorblei und 3 Mol. Kalkhydrat Chlor einleitet. **(E. P. 1721/1882.)**

Zur Herstellung von Bleisuperoxyd setzt man Bleisulfat in der Wärme mit Soda um und kocht das erhaltene Bleicarbonat mit Natriumhypochlorit und Soda. **(D. R. P. 31 669.)**

Zur Herstellung von Bleisuperoxyd leitet man in die Suspension von neutralem oder basischem Bleisulfat in Wasser bei Gegenwart von Magnesia Chlor ein, entfernt durch Behandlung mit 10proz. heißer Natronlauge aus dem Rohprodukt Chlor und Schwefelsäure, ferner mittels warmer verdünnter Salpeter- oder Essigsäure vorhandenes Bleioxyd und erhält ein Produkt mit mindestens 97% Superoxydgehalt. **(Friedrich, Mallet und Guye, Mon. Scient. 1906, 514.)**

Zur Herstellung von reaktionsfähigem Bleisuperoxyd arbeitst man mit Plumbiten, mit stark überschüssigem Alkali, in der Kälte und erhält so aus 22 Tl. Bleioxyd, 40 Tl. Ätznatron,

30 Tl. Kaliumpersulfat und 750 Tl. Wasser das amorphe Bleisuperoxyd in einer Ausbeute von mehr als 93%. **(G. Panopolus, Chem. Ztg. 40, 339.)**

Gewinnung von Bleisuperoxyd nach **D. R. P. 91 707**: Als Elektrolyt dient die 1,5proz. wässerige Lösung einer Mischung von 99,5 Tl. Natriumsulfat mit 0,5 Tl. Natriumchlorat, als Anode Weichblei, als Kathode Hartblei. Der Elektrolyt wird schwach schwefelsauer gestellt, während der Elektrolyse setzt man Wasser zu, leitet zur Reaktionserleichterung Luft ein und arbeitet mit einer Spannung von 2,8 Volt, einer Stärke von 20 Amp. und einer Stromdichte von 0,2 Amp./qdm.

Ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Bleisuperoxyd, Bleiweiß, Bleichromat oder auch von unlöslichen oder schwerlöslichen Oxyden anderer Art mit Verwendung von Drahtnetzelektroden ist in **D. R. P. 105 143** beschrieben.

Die Herstellung von Bleidioxyd auf elektrolytischem Wege ist ferner in **D. R. P. 109 823** beschrieben.

Zur direkten elektrolytischen Herstellung von Bleisuperoxyd aus Bleioxyden elektrolysiert man die Lösung von Bleiglätte oder Mennige in Kochsalzlösung bzw. -suspension mit unlöslichen Anoden und einer in Pergamentpapierhülle befindlichen Metallkathode mit ca. 3 Volt Spannung und erhält so unter lebhafter kathodischer Wasserstoffentwicklung und bei geringer Abscheidung von Bleischwamm hochprozentiges Superoxyd, wie es von der Zündholzindustrie verlangt wird. **(D. R. P. 124 512.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens trennt man die Kathode zur noch besseren Verhinderung des Ansetzens von Blei durch ein Diaphragma von der Anode und hält den die Bleiglätte enthaltenden Anodenraum dadurch schwach alkalisch, daß man das an der Kathode aus dem Kochsalz entstehende Alkali von Zeit zu Zeit der Anodenflüssigkeit zusetzt. **(D. R. P. 133 379.)**

Zur Gewinnung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei elektrolysiert man eine Bleinitratlösung, die man durch Zusatz von Bleioxyd, -hydroxyd oder -carbonat zwecks Bindung der auftretenden Salpetersäure dauernd neutral erhält. Das als dichter Überzug niedergeschlagene Superoxyd wird durch Erhitzen der Anoden auf 150—200° oder mechanisch zum Abspringen gebracht. **(D. R. P. 140 317.)**

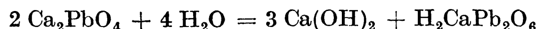
Zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd arbeitet man mit einer Anode aus Bleisulfid und Wasser als Elektrolyt, das nur soviel Säure, Alkali oder Salze enthält, daß es eben leitend wird, der Widerstand beim Stromdurchgang daher nicht zu groß ist, die Bildung von Schwefelwasserstoff im Bleisulfat jedoch ausgeschlossen erscheint. Das Verfahren eignet sich, wenn der Schwefelsäuregehalt des Elektrolyten unter 1% bleibt, zur Herstellung von Bleisuperoxydschichten auf positiven Sammlerplatten. **(D. R. P. 162 107.)**

Zur Herstellung von Säurecharakter besitzenden Peroxyden jener Metalle, die durch einfache Erhitzung des Metalles allein in Berührung mit Luft nicht in Peroxydsäuren verwandelt werden (Zinn, Titan, Blei, Antimon, Chrom, Mangan), legiert man das betreffende Schwermetall mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall, erhitzt die Legierung im Luftstrom auf dunkle Rotglut und trennt das Oxydationsprodukt von der nicht oxydierten Legierung bzw. dem Alkalioxyd ab. Um gleichzeitig z. B. Bleiperoxyd und Ätznatron zu erhalten, legiert man Blei und Natrium auf elektrolytischem Wege, erhitzt diese Legierung auf Rotglut und schöpft den sich bildenden braunen Schaum, um jede Rückbildung zu vermeiden, möglichst schnell von dem nicht oxydierten Material ab. Dieser Schaum besteht im wesentlichen aus freiem, bleisaurem Natrium, das sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zersetzt, wobei das Bleiperoxyd als feines Pulver zur Abscheidung gelangt, während die Lauge wie üblich auf Ätzalkali verarbeitet wird. **(D. R. P. 86 095.)**

Zur Herstellung von Alkali- oder Erdalkalimetallplumbaten kann man entweder Blei oder Bleioxyd mit Nitraten und überschüssigem Alkali- oder Erdalkalimetalloxyd zusammenschmelzen oder in ein geschmolzenes Gemenge von Ätznatron und Blei oder Bleioxyd Luft einblasen. **(D. R. P. 66 229.)**

Über Herstellung von Plumbaten durch Mischen von geschmolzenem Blei mit glühendem Kalkpulver siehe **D. R. P. 79 454.**

Zur Gewinnung der Erdalkalisalze von Polybleisäuren, die zu Glasuren, in der Zeugdruckerei, zur Fabrikation von Zündmitteln und zur Bereitung von Firnis dienen können, erhitzt man Erdalkaliorthoplumbate z. B. Ca_2PbO_4 in wässerig dünner Breiform unter Druck auf 150° bzw. beim Bariumplumbat auf 190°, wobei gemäß der Gleichung



$$2\,Ca_2PbO_4 + 4\,H_2O = 3\,Ca(OH)_2 + H_2CaPb_2O_6$$

die Spaltung zum Calcium- bzw. Bariumsalz der Dibleisäure erfolgt. Zu ihrer Reindarstellung wäscht man sie mit Wasser oder behandelt sie mit verdünnten Säuren oder mit wässerigen Lösungen der Ammonsalze, wobei jedoch zu beachten ist, daß das Endprodukt der Säureeinwirkung namentlich in der Wärme ein schwarzer Körper, vermutlich ein Polymeres des Bleisuperoxydes ist. **(D. R. P. 82 583.)**

292. Vorwiegend Blei enthaltende Legierungen, allgemein.

Man legiert Blei in erster Linie um es zu härten besonders mit Antimon, das, wie aus folgender von **Schaposchnikow** und **Konievski** in Brinellgraden angegebenen Tabelle ersichtlich ist, zu gleichen Teilen mit Blei legiert, dessen Härte fast verzehnfacht:

Prozent Antimon	0	2	4	6	8,3	10,4	12	
Härte	4,31	6,36	8	10,6	12	13,25	15,9	
Prozent Antimon	13	14	17	20	45	74,3	82,3	100
Härte	17,7	18,9	13,25	15,9	18,75	21,2	27,6	39,8

Bis zu 13% Antimon bleibt die Legierung plastisch und walzbar, dann nimmt die Sprödigkeit zu, bei 25% Sb verschwindet die Walzbarkeit. Hergestellt werden Blei-Antimonlegierungen aus Blei-Antimonerzen hüttenmännisch oder aus beiden einzelnen Metallen durch Zusammenschmelzen in gußeisernen Kesseln. Verwendet wird dieses Hartblei mit 5—8% Sb in Form von Blechen und Bändern zu Akkumulatorenplatten, mit 16—23% Antimon als Letternmetall, vor allem jedoch als Lagermetall. Die Lagermetalle sollen den sich drehenden Achsen oder Wellen genügende Härte bieten und einen niedrigen Reibungskoeffizienten haben, sie müssen deshalb einen sehr harten Bestandteil enthalten, der in einem weichen eingebettet ist, in den er sich eindrücken kann. Dem entsprechen die übereutektischen Bleiantimonlegierungen, bei denen die harten Antimonkrystalle in die weiche Masse des Eutektikum eingebettet liegen. Als Lagermetalle verwendet man Bleiantimonlegierungen mit 15—25% Antimon.

Um die Sprödigkeit, die mit mehr als 25% Antimongehalt sehr groß wird, und die Neigung zum Seigern zu vermindern, ersetzt man im Hartblei oft einen Teil des Antimons durch Zinn. Diese Blei-Antimon-Zinnlegierungen finden wegen ihrer großen Härte bei sehr geringer Sprödigkeit ausgedehnte Verwendung als Letternmetall und unter dem Namen Weißmetall als Lagermetalle. Sie haben oft, um die Seigerung zu verhüten, noch einen Kupfergehalt von 1—7%. Die Zusammensetzung und Verwendung verschiedener Blei-Antimon-Zinnlegierungen finden sich in der folgenden Tabelle (**Heyn** und **Baur**):

% Pb	% Sn	% Sb	% Cu	% Bi	Bezeichnung und Verwendung
93	3	4	—	—	Englische Legierung für Galvanotypie
82	6	12	—	—	Englische Legierung für Stereotypie
78 (60)	6 (15)	16 (25)	—	—	Letternmetall
60 (60)	35 (10)	5 (30)	—	—	Legierung für Notendruck
80, 65	11,4	7,53	0,42	—	Weiches Lagermetall
78	5	15	2	0,25	Für Exzenterausfütterung
60	32	3	5	—	Kolbenstangenpackung
48	40	10	2	—	Lager unter Wasser
44	35	17	4	—	Schiffsbronze Nr. 4
34	54	11	1	—	Lokomotivlager
46	36,5	16,5	1	—	Amerikanische Eisenbahnen
17	76	5	3	—	„ „
10,5	70	15	4,25	0,25	Plastisches Metall 1
17	77	3	3	—	Für Marinemaschinen
13,5	74,2	6,6	3,6	1,8 Zn	Achsbuchsen

Unter dem Namen „Magnolia“ werden Lagermetalle der Zusammensetzung ca. 78% Pb, ca. 16% Sb und ca. 6% Sn in den Handel gebracht.

Blei-Zinnlegierungen zeigen nach **Schaposchnikow** folgende Brinellzahlen für die Härte:

Prozent Zinn	0	10	20	30	40	50	60
Härte	3,9	10,1	12,16	14,46	15,76	14,9	14,58
Prozent Zinn	66	67	68	70	80	90	100
Härte	16,66	15,4	14,58	15,84	15,2	13,25	4,14

Sie finden mannigfache Verwendung: Bleisoldaten und Orgelpfeifen zeigen eine Zusammensetzung von 96% Zinn und 4% Blei, Spielwaren hatten früher häufig bis zu 50% Bleigehalt. Als Metallbäder zum Anlassen des Stahles verwendet man Legierungen aus 4 Tl. Zinn und:

7	Tl. Blei,	Schmelzpunkt	220°,	Anlauffarbe: kaum blaßgelb
8	,, ,,	,,	228°,	,, blaßgelb-hochgelb
8,5	,, ,,	,,	232°,	,, strohgelb
14	,, ,,	,,	254°,	,, braun
19	,, ,,	,,	265°,	,, purpur
48	,, ,,	,,	284°,	,, hellblau
50	,, ,,	,,	293°,	,, dunkelblau

Schnell- oder Weichlote sind Blei-Zinnlegierungen der verschiedensten Zusammensetzung, je nach dem gewünschten Schmelzpunkt.

293. Hartbleilegierungen.

Eine frühere Bereitungsweise des Hartbleis bestand darin, daß man 5 Gewichtsteile Blei mit 1 Gewichtsteil Schwefelantimon zusammenschmolz. **(D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 6.)**

Zur Verfertigung von Münzen, kleinen Figuren usw. verschmilzt man 6 Tl. Wismut, 3 Tl. Zinn, 13 Tl. Blei. Die Legierung ist fast so leichtflüssig wie Rosemetall, aber sehr hart und nicht brüchig; sie hat eine hellgraue Farbe. Werden die Gußgegenstände mit verdünntem Scheidewasser gebeizt, abgewaschen, mit wollenen Lappen abgerieben, so erscheinen die erhabenen Stellen am Guß glänzend, die vertieften mattgrau, und geben dem Ganzen das Aussehen von Stücken mit antiken Lüster. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 888.)**

Zur Herstellung von Hartblei-Kunstbronzen geht man nach **Gürtler-, Bijouterie- und Metallwarenindustrie 1918, 47** von einer Grundlegierung aus, die 83—86% Blei und 14—17% Antimon enthält. Um schärfere Abgüsse zu erzielen, ist es zweckmäßig, den Antimongehalt auf 15% zu erhöhen und 2—5% Zinn und $^1/_2$—2% Kupfer zuzusetzen. Der höhere Zinngehalt ermöglicht später eine leichtere galvanotechnische Bearbeitung. Um das Festhaften des Weißmetalles an den Wandungen der Form zu verhüten, bestreicht man die Gesichtsfläche der Formen häufig mit Arsen. Die gegossenen Gegenstände werden dann gefeilt, poliert und durch galvanische oder Lacküberzüge bronzeähnlicher gemacht. **S. 75** derselben Zeitschrift wird über die Art dieser chemischen Färbungen oder galvanischen Niederschläge Näheres berichtet. So erhält man z. B. Altsilbertönung durch Lackierung oder durch Überstreichen der Gegenstände mit Schwefelleberlösung, während man Kunstbronzen, die einen Messingüberzug erhalten haben, zur Erzielung von Antikwirkungen mit einem galvanischen Arsenniederschlag versieht. In der zitierten Arbeit finden sich Vorschriften zur Herstellung der chemischen Metallisierung nach dem Ansiedeverfahren, zur Lackierung und anderweitigen Veredelung dieser Kunstbronzen.

Bei der Hartbleiherstellung kann man mit 1% Magnesium an Stelle des Antimons denselben Erfolg erzielen wie bei Anwendung von 14% Antimon. Das Magnesiumhartblei ist sehr zähe, luft- und wasserbeständig, von Säuren nur langsam angreifbar und wird durch Zusatz geringer Aluminiummengen noch härter. **(D. R. P. 305 087.)**

Zur Erhöhung der Härte und chemischen Widerstandsfähigkeit sowie zur Verminderung der Sprödigkeit setzt man Blei-Zinnlegierungen Natrium oder Magnesium oder beide Metalle, evtl. auch etwas Kupfer zu. **(D. R. P. 306 892.)**

Zur Härtung des Bleies, namentlich für Geschosse, setzt man ihm bis zu 0,65% Natrium zu, das sich, ohne die Struktur des Metalles zu verändern, in ihm löst. **(D. R. P. 301 721.)** Die Legierungen sind unter dem Namen Noheetmetall oder Temperit-Lead im Handel. Nach einer Abänderung des Verfahrens besteht der Hartbleiersatz aus einer Blei-Natriumlegierung, die mehr als 0,5 und weniger als 1% Natrium enthält. **(D. R. P. 305 611.)** Eine weitere Steigerung der Härte einer 1,5% Natrium enthaltenden Bleilegierung bewirkt man durch den Zusatz von 1% Magnesium. **(D. R. P. 309 758.)**

Eine harte Bleilegierung für Träger der wirksamen Masse elektrischer Bleisammler besteht aus Blei mit 3—10% Cadmium und 0,1—1% Zink, das den Abbrand beim Schmelzen verhindern soll. **(D. R. P. 320 096.)**

Eine Legierung aus 99,25—95% Blei und 0,75—5% Zink soll sich ihrer besonderen Härte wegen besonders zur Herstellung von Bleiröhren eignen. **(A. P. 897 953.)**

Hartbleilegierungen, die mindestens die Härte der Antimonhartbleie besitzen, erhält man ferner durch Verschmelzen des Bleies mit weniger als 2% mehrerer Metalle der alkalischen Erden und einer geringen Menge Kupfer. Diese Legierungen, die z. B. Strontium, Barium, Calcium oder Magnesium neben Kupfer oder wenig Aluminium enthalten, zeigen je nach der Zusammensetzung feinen Bruch und große Zähigkeit oder die Eigenschaft, sich beim Erstarren nicht zusammenzuziehen, sondern etwas auszudehnen, so daß sie namentlich zur Herstellung von Letternmetallen dienen können. Eine besonders dichte derartige Legierung enthält z. B. auf 96,5 Tl. Blei 3 Tl. Antimon, 0,3 Tl. Calcium und 0,2 Tl. Kupfer. Oder: 97,25 Tl. Blei, 2,5 Tl. Strontium, 0,25 Tl. Kupfer; oder 94 Tl. Blei, 6 Tl. Barium, 0,2 Tl. Kupfer; oder Blei mit 0,5 Tl. Magnesium und 0,25—0,5 Tl. Kupfer usw. **(D. R. P. 323 852—856.)**

Eine harte Bleilegierung, die als Ersatz für Babbitt, ein geeignetes Material für Schrappnellkugeln, bildet, enthält neben 98—99% Blei 1—2% Barium oder Calcium, die auf elektro-

lytischem Wege eingeführt werden. Dieses der üblichen Blei-Antimonlegierung an Härte und Dichte überlegene Ulco Hard Metal läßt sich gießen, walzen und ziehen und soll auch als Zinnersatz in Betracht gezogen werden. **(Zentralbl. 1919, II, 419.)**

Vielseitigerer Verwendbarkeit fähig, als Lagermetall, Weißmetallersatz, Geschoß-, Lettern-, Lot-, Akkumulatorplattenmetall usw., ist eine Legierung von Weich- oder Hartblei mit bis zu 10% Calcium, Barium oder Strontium. **(D. R. P. 301 380 u. 307 672).**

Der Zusatz von 1% Calcium vergrößert die Härte des Bleies auf 15° Brinell, wobei sich allerdings die Legierung verfärbt und Neigung zur Blasenbildung zeigt. Die Legierung kann evtl. auch nach Zusatz sehr geringer Mengen Antimon oder zusammen mit Zinn und Wismut mit gewöhnlichem Blei verdünnt zur Herstellung weniger harter Legierungen verwendet werden. Sie selbst zeichnet sich in unvermischtem Zustande dadurch aus, daß ihre Härte einige Zeit nach dem Gießen noch merklich zunimmt. Dieses auch als Lagermetall verwendbare Calciumblei schmilzt erst bei 370°, während das Zinnweißmetall einen Schmelzpunkt unter 200° besitzt.

Bleilegierungen, die Magnesium, Erdalkali- oder Alkalimetalle enthalten, werden nach **Norw. P. 33 164** durch Zusatz geringer Quecksilbermengen sehr hart.

Auch Arsen ist in der Menge von höchstens 0,5% zugesetzt ein gutes Härtungs- und zugleich Schmelzpunkterhöhungsmittel, ähnlich wie Nickel, das man in der Menge von 2% ebenfalls im geschmolzenen Zustande zusetzt. So eignet sich z. B. als Ersatz für Antimon in Hartblei eine mit anderen Legierungen oder Metallen, z. B. mit Weißmetallen, aber auch mit Kupferlegierungen gut vereinigbare Legierung aus gleichen Teilen Arsen und Zinn. Sie gibt mit Blei ein gutes Lagermetall, eignet sich als Legierungsbestandteil für säurebeständige Hartbleifabrikate und für Bronze und kann bei geeigneter Zusammensetzung als Britanniametallersatz für Spritzguß dienen. **(D. R. P. 299 769.)**

Als Zinn- bzw. Antimonersatz eignet sich eine Hartblei- oder Lagermetallegierung, der man, um Antimon zu sparen, Arsen zusetzt, wobei gleichzeitig, wenn man von Letternmetallen ausgeht, der Cadmiumgehalt das Zinn zu ersetzen vermag. Der Gehalt an Arsen und Cadmium soll bei der Legierung mit Blei und seinen Legierungen etwa gleich groß sein. **(D. R. P. 306 382.)**

Kompositionen, die neben Blei 3—4% Arsen enthalten, eignen sich zur Herstellung von Rohren, sie sind billiger als Antimonhartblei und auch säurebeständiger. **(Metall u. Erz 1919, 299.)**

Weiter dienen Phosphorkupfer, Quecksilber und Mangan, letzteres in Mengen unter 1%, zur Bleihärtung. **(C. O. Thieme, Zentralbl. 1920, IV, 178.)**

294. Lagermetalle allgemein. Gittermetalle. Antifriktionsmetalle.

Eine eingehende Arbeit über Lagermetalle von **G. Charpy** findet sich in einem Referat in **Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1898, 1300.**

Siehe auch **Behrens und Baucke, Baumat.-Kunde 1899, 96:** Untersuchungen über Lagermetalle.

Über Lagermetall siehe die ausführliche Arbeit von **D. Simmersbach** in **Chem.-Ztg. 1921, 216.**

Wertvolle Untersuchungen über Lagermetalle veröffentlichen **E. Heyn und O. Baur** in **Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes 1914, März-Beiheft.**

Über Lagermetalle für Automobilmotoren siehe **Gießerei-Ztg. 1908, 45.**

Andere Vorschriften zur Herstellung von Lagermetallen finden sich in **E. P. 3308/81, 280/81, D. R. P. 17 161** u. **18 603.**

Eine Anzahl heute noch verwendbarer Legierungen für die verschiedensten Zwecke (besonders für Lagermetalle) beschreibt **V. Kletzinsky** im **Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 679.**

Die zu Lagermetallen verwendeten Antimon-Blei-Zinnlegierungen zerfallen in die bleireichsten und zinnärmsten, ferner in die zinnreichsten Legierungen und in eine Gruppe von mittlerem Zinngehalt. Bei steigendem Zinngehalt neigen die Legierungen mit weniger als 25% Antimon zum seigern als Folge der Tatsache, daß die harten, antimonreichen Krystalle, die sich zuerst ausscheiden, in der schweren, bleireichen Mutterlauge schwimmen. Man kann dieser Entmischung dadurch vorbeugen, daß man die Abkühlung der Lagerschalenlegierung während der Erstarrungsperiode so rasch wie möglich zu Ende führt, also metallische Gußformen oder metallische Kühlstäbe verwendet, die der eingegossenen Legierung die Wärme rasch entziehen. Ebenso vermag ein Kupferzusatz die Neigung zur Entmischung zu unterdrücken. Die Härte dieser Lagermetallegierungen erreicht einen Höchstwert bei einem Gehalte von 30% Zinn, 60% Antimon und 10% Blei, wobei jedoch in den zinnreichen Legierungen die Sprödigkeit nicht, wie man annehmen sollte, mit steigender Härte wächst. Weitere Einzelheiten über die Widerstandsfähigkeit dieser Lagermetalle, den Einfluß des Kupferzusatzes usw. bringt **O. Baur** in **Stahl u. Eisen 35, 545** u. **553.**

Ein gutes Lagermetall soll je nach der Größe der reibenden Fläche, der Härte des reibenden Körpers, der Größe des belastenden Gewichtes usw. allen Ansprüchen genügen, die in immer verschiedener Art an das Material gestellt werden. Man verwendet daher in der Grundmasse Blei als Hauptbestandteil nebst wechselnden Zusätzen von Zink, Aluminium, Zinn, Antimon, Wismut Phosphor oder Silicium und bettet in diese durch Spritzen aufgetragene Masse, gleichzeitig, eben-

falls fein zerteilte, harte Einsprenglinge zu, die aus Eisen mit verschiedenen Zusätzen von Nickel, Kobalt, Chrom, Wolfram, Silicium, Kohlenstoff usw. bestehen. Im einfachsten Fall kombiniert man also sprödes Gußeisen und Blei. **(D. R. P. 280 572.)**

Zur Herstellung der sog. Lager - Gittermetalle bettet man in ein schmelzflüssiges Grundmetall, z. B. Eisen, Graphitstücke ein, die man zum Schutze vor der chemischen Einwirkung des Eisens vorher verkupfert. Dadurch wird vor allem die Bildung der Eisencarbide vermieden, die wegen ihrer großen Härte der durch den Graphit bewirkten Gleitfähigkeitserhöhung entgegenwirken würden. **(D. R. P. 316 180.)**

Die Erfindung dieser Gittermetalle ist nicht neu. **C. Künzel,** der Erstdarsteller der Phosphorbronze, sagt schon in **D. Ind.-Ztg. 1874, 265:** Ein gutes Achsenlagermetall soll nicht homogen sein, sondern aus zwei verschieden harten Legierungen in der Weise bestehen, daß die härtere Legierung eine poröse Masse, gewissermaßen das Skelett des Ganzen bilde, dessen Poren oder Zellen durch die weichere Legierung ausgefüllt werden. **Künzel** legierte $^1/_2$—3 Tl. Phosphor, 4—15 Tl. Blei, 4—15 Tl. Zinn und Kupfer bis zur Ergänzung auf 100 Tl., bzw. wenn die Zellenwände eine mehr als gewöhnliche Härte besitzen sollen: $^1/_4$—2 Tl. Phosphor, 4—15 Tl. Blei, 4—15 Tl. Zinn, 8—15 Tl. Zink und ebenfalls Kupfer bis zur Ergänzung auf 100 Tl.

Über die Gittermetalle, speziell über die Eignung des graphitierten Aluminiumlagermetalles siehe **Techn. u. Ind. 1920, 1133.**

Antifriktionsmetalle sind weiche Legierungen, die sich besser wie das früher zur Herstellung von Lagern verwendete Messing an die Zapfen anschmiegen und das sog. Einfressen der Zapfen in die Lager erschweren ohne jedoch die Reibung wesentlich herabzumindern, was auch gar nicht beabsichtigt ist.

Über das chemische, physikalische und thermische Verhalten der Antifriktions-Lagermetalle siehe die Angaben von **P. W. Priestley** in **Metal Ind. 17, 1. [295]**

Die Herstellung leichtflüssiger Legierungen als Antifriktionsmetalle beschreibt **Trossius** in **Dingl. Journ. 216, 178.**

In der folgenden Tabelle ist eine Anzahl der gebräuchlichen im Handel befindlichen Lagermetallegierungen zusammengestellt:

	Pb	Sn	Sb	Cu	Zn	And. Best.
Babitt 1	80	20	—	—	—	—
„ 2	72	21	7	—	—	—
„ 3	70	10	20	—	—	—
„ 4	80,5	11,5	7,5	0,5	—	—
„ 5	0,5	67,0	—	1	31,5	—
„ 6	—	20	—	—	80	—
„ 7	—	86	10	4	—	—
Weißmetall	—	82	12	6	—	—
Weißmessing	—	64	—	2	34	—
Magnoliametall	80	4,75	15	—	—	Bi 0,25
Waggonmessing	80,5	11,5	7,5	0,5	—	—
Ayax plastic bronze	30	5	—	65	—	—
Ayax metal	11,5	11,5	—	77	—	—
P. R. R. Waggonmessing	15	8	—	77	—	—
S. bearing metal	9,5	10	—	79,7	—	P 0,8
Delta-Metall	5,1	2,4	—	92,4	—	Fe 0,1
Carmelia-Metall	14,8	4,3	—	70,2	10,2	Fe 0,5
Getempertes Blei	98,5	0,08	0,11	—	—	Na 1,3

Die Eignung dieser Legierungen für den genannten Zweck als Folge ihrer Eigenschaften bespricht **S. K. Patterson** in **Elektrochem. Met. Ind. 7, 21.**

Tabelle
über die Zusammensetzung einiger Lagermetalle
und die zugehörigen Literaturangaben:

Dingl. Journ. 161, 73	80 Zink,	5,5 Kupfer,	14,5 Zinn,	—	—
Chem. Zentr.-Bl. 1862, 335	—	2,0 „	1,0 „	1,0 Nickel	—
Dingl. Journ. 167, 463	—	5,0 „	85,0 „	—	10 Antimon
Technik. 1885, 151 (Dysiot)	10 „	62,0 „	10,0 „	18,0 Blei	—
Pharm. Zentrh. 1890, 238 (Magnolia)	—	—	6,0 „	78,0 „	16 Antimon

D. R. P. 148 929: Je 0,5 Guß- und Schmiedeeisen, 3,0 Kupfer, 6,0 Zinn, 75,0 Blei, 15 Antimon.
D. R. P. 176 886: Gleiche Teile Zink und Cadmium, 5% Antimon.
Metallurg. 1907, 667: 5,55 Kupfer, 83,33 Zinn 11,11 Antimon.
Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1907, 304: 5 Nickel, 40 Zinn, 3 Wolfram.
A. P. 874 866: 85 Blei, 10—70 Arsen, 1—5 Kupfer werden in geschlossenem Gefäß unter Druck geschmolzen.
A. P. 936 339: 79 Magnesium, 11 Phosphorkupfer, $^1/_2$ Phosphor.
A. P. 971 669: 3 Eisen, 2 Mangan, 50 Kupfer, 8 Zink, 50 Blei.
A. P. 981 767: 83$^1/_3$ Blei, 8$^1/_3$ Zinn, 8$^1/_3$ Antimon, $^1/_4$ Vanadium.

295. Lagermetall-Herstellungsvorschriften. Antifriktionslegierungen.

Die Lagermetalle sind so verschiedenartig zusammengesetzt, daß sie zum größeren Teil in die Legierungskapitel der einzelnen Metallabschnitte aufgenommen werden mußten.

Eine ältere Vorschrift zur Herstellung einer Legierung für Zapfenlager lautet nach **H. Wagner D. Ind.-Ztg. 1865, 285:** Man schmilzt 38 Tl. Zinn, 4 Tl. Blei und 6 Tl. Antimon unter einer Holzkohlendecke rasch in einem Graphittiegel, setzt nach und nach 47 Tl. Zink, dann 1 Tl. Weißblech und 1 Tl. Kupfer zu, hält den Tiegel während der Schmelze bedeckt und vermeidet sorgfältig jede Überhitzung. Vgl. auch **S. 208** ebenda.

Eine eigentümliche Legierung für Zapfenlager, die sich durch große Dauerhaftigkeit auszeichnen soll, besteht nach **W. Kinnear, D. Ind.-Ztg. 1867, 88** aus einer Schmelze von 12 Tl. Kupfer und 8 Tl. Blei mit 4 Tl. Glas, 1 Tl. Borax und $^1/_2$ Tl. Cyankalium.

Auch nach **D. R. P. 26 807** setzt man der zur Herstellung von Lagermetall dienenden Kupfer-Zinn-Zinklegierung gestoßenes, mit Salmiak und Borax versetztes Glas zu.

Eine Legierung für Lagerschalen wird nach **D. R. P. 55 697** hergestellt aus 36 kg geschmolzenem Blei, das man, um es von Beimengungen zu befreien, mit Salmiak behandelt hat, 7 kg Antimon, 230 g Graphitpulver, 2¼ kg Zinn und 115 g Wismut; ev. kann man der Mischung noch 115 g Silber oder Aluminium beimengen.

Nach einem Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 88** ist eine zur Herstellung von Zapfenlagern geeignete Legierung, die widerstandsfähiger ist als Rotguß, zusammengesetzt aus 0,40—1,25% Kupfer, 10—15% Zink, 0,60—0,85% Blei, 6—20% Antimon, 15—35% Aluminium und 30—55% Zink. Auch eine Legierung von 40—70% Neusilber, 20—55% Zink, 2—15% Antimon und 2—20% Zinn, die außerdem den Vorzug besitzt sich durch Reibung nur wenig zu erwärmen, ist für diesen Zweck geeignet. Eine sehr feste und leicht bearbeitbare Legierung besteht schließlich aus 87% Aluminium, 8% Kupfer und 5% Zinn.

Ein Lagermetall setzt sich nach **A. P. 1 376 339** zusammen aus 1 Tl. Aluminium, 4 Tl. Zinn, 2 Tl. Blei und mehr als 1 Tl. Zink.

Nach **D. R. P. 257 868** erhält man ein leichtes Lagermetall aus einer Grundmasse von 40—90% Aluminium, 5—50% Zinn, 0—20% eines in Zinn löslichen Metalles (z. B. Blei) und 5—30% Antimon oder Nickel, die sich in der Grundmasse nicht lösen, sondern in Krystallkörnern ausscheiden, die härter sind als die Grundmasse. Statt Antimon und Nickel kann man auch Eisen, Kobalt, Mangan oder Chrom verwenden.

Zur Herstellung eines hochbeanspruchbaren, zinnfreien Lagermetalles verschmilzt man reines Blei mit 8—10% Cadmium, fügt dann 8—10% oder mehr reines Mangan oder hochprozentiges Ferromangan zu und erhält so eine Legierung, in der auch bei Verwendung von Ferromangan keine Kohlenstoffausscheidung stattfindet, sondern das kohlenstoffhaltige Mangan nur härtend, und zwar in diesem Sinne besser wirkt, als reines Manganmetall. Die Eigenschaften der Legierung stellen sie den hochwertigen Zinnweißmetallen vollwertig zur Seite. **(D. R. P. 296 781.)**

Zur Herstellung eines Weißgußlagermetalles löst man in geschmolzenem Blei durch Untertauchen etwa 3% Calcium und legiert die Schmelze weiter mit je etwa 1—3% Cadmium und Wismut. Die Legierung soll dem besten, zinnreichsten Weißmetall ebenbürtig sein. **(D. R. P. 297 210.)**

Nach **E. P. 140 790** legiert man zur Herstellung eines Lagermetalles Blei mit 5% Barium neben Leichtmetallen und geringen Mengen Schwermetallen.

Ein als vorzüglich anerkanntes Lagermetall, bestehend aus 83,33% Zinn, 11,11% Antimon und 5,55% Kupfer, wird von einer aus 91—94% Aluminium und 9—6% Kupfer bestehenden Lagermetallegierung an Verwendbarkeit übertroffen, da diese erst bei 628°, also um 400° höher schmilzt als die Zinnlegierung. Auch im Aussehen, im Widerstand gegen das Zusammendrücken und im Preis ist dieses Lagermetall der Zinnlegierung überlegen. **(L. Sempell, Metallurgie 1907, 667.)**

Ein antimonfreies Lagerweißmetall besteht aus 25 (80) Tl. einer Vorlegierung V_1, zusammengesetzt aus 70 (69) Tl. Pb, 26 Tl. Sn und 4 (5) Tl. Cu und 75 (20) Tl. der Vorlegierung V_2, die aus 2 (76) Tl. Zn, 20 Tl. Sn und 4 Tl. Cu verschmolzen wird. Durch die Anwendung von Vorlegierungen soll die Erstarrungstemperatur des Gemisches heruntergesetzt werden. **(D. R. P. 300 508.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man zur Herstellung der Vorlegierung V_1 Bruchteile der Vorlegierung V_2, wobei man die Vorlegierung V_1 durch Zusammenschmelzen von 8 bis 10 Tl. der Vorlegierung V_2 mit 61—63 Tl. Blei, 25 Tl. Zinn und 4 Tl. Kupfer herstellt. Als Gewichtsverhältnisse der beiden Vorlegierungen kommen ebenfalls sämtliche in den Zusammensetzungen von $20\,V_1 + 80\,V_2$ bis $80\,V_1 + 20\,V_2$ liegenden Werte in Betracht. **(D. R. P. 300 917.)**

Als Lagermetall eignet sich ferner Blei mit einem Zusatz von 5% einer Legierung von Magnesium und Zink, die doppelt soviel des letzteren Metalles enthält, als der Magnesiumgehalt beträgt. Die Legierung nützt sich wenig ab, zeigt geringen Reibungswiderstand und hohe Schmierfähigkeit. **(D. R. P. 309 243.)**

Zur Herstellung eines Lagerweißmetalles mit mehr als 17% Blei verschmilzt man zur Gewinnung einer ersten Vorlegierung 70—80 Tl. Zink, 2—6 Tl. Kupfer und 18—24 Tl. einer Legierung von 84—80 Tl. Zinn, 11—12 Tl. Antimon und 5—8 Tl. Kupfer und verschmilzt weiter 7—12 Tl. dieser ersten Legierung mit 55—65 Tl. Blei und 23—33 Tl. der schon genannten Zinnlegierung. **(D. R. P. 297 291.)**

Zur Herstellung eines Lagerweißmetalles mit Blei als Hauptstoff und geringen Beigaben der Sparmetalle nebst einem Zusatz von Silicium, um bei gegebener Härte am Antimon und

Zinn zu sparen, bereitet man eine Hilfslegierung aus 56—62 Tl. Antimon, 40—32 Tl. Kupfer und 4—6 Tl. 30proz. Siliciumkupfer, ferner eine Vorlegierung aus 15—35 Tl. der Hilfslegierung und dem Rest auf 100 gleicher Teile Antimon und Zinn und verschmilzt schließlich 85 Tl. bzw. 65 Tl. Blei mit 15 bzw. 35 Tl. der Vorlegierung. **(D. R. P. 297 290.)** Nach dem Zusatzpatent fällt die Hilfslegierung weg und man verwendet an Stelle von Antimon und Zinn Mischmetalle, z. B. eine Vorlegierung A aus 56—76 Tl. Hartblei (13—25% Antimongehalt), 20—40 Tl. einer 20—80% Zinn enthaltenden Bleilegierung, 1—4 Tl. Kupfer und 0,2—1,5 Tl. 30proz. Siliciumkupfer oder eine Vorlegierung B aus 50—55 Tl. Hartblei, 35—48 Tl. Regelweißmetall (enthaltend 80—84 Tl. Zinn, 11—12 Tl. Antimon und 5—8 Tl. Kupfer), 1,5—8,5 Tl. Kupfer und 0,5—1,5 Tl. 30proz. Siliciumkupfer, und schmilzt 60—95 Tl. A mit 5—40 Tl. Weichblei oder 15—35 Tl. B mit dem Rest auf 100 gleicher Teile Hart- und Weichblei oder mit Weichblei allein zusammen. **(D. R. P. 310 507.)** Oder man stellt eine Vorlegierung A her aus 50—98 Tl. Letternmetall (55 bis 90 Tl. Blei, 10—30 Tl. Antimon und bis zu 20 Tl. Zinn), 1—50 Tl. Regelweißmetall (80—84 Tl. Zinn, 11—12 Tl. Antimon und 5—8 Tl. Kupfer), 1—4 Tl. Reinkupfer und 0,2—2,0 Tl. 30proz. Siliciumkupfer; oder eine Vorlegierung B aus 94—98 Tl. Letternmetall, 1—4 Tl. Reinkupfer und 0,2—2,0 Tl. Siliciumkupfer und verschmilzt zur Gewinnung des siliciumhaltigen Lagerweißmetalles, das sich von jenem des Hauptpatentes durch den Ersatz des Hartbleies durch Letternmetall unterscheidet, 20—55 Tl. A mit 20—50 Tl. Letternmetall und 25—55 Tl. Weichblei bzw. 30—75 Tl. B mit 30—40 Tl. Letternmetall, 10—40 Tl. Mischzinn, 75—25 Tl. Blei und 15—55 Tl. Weichblei. **(D. R. P. 312 335.)**

Ein Weißlagermetall besteht nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 123** aus einer Legierung von 18% Blei, 15% Antimon und 5% Zinn, die man schmilzt und mit 10—20 mm großen Steinen von solcher Härte vermischt, daß die Stahlzapfen nicht geritzt werden, das Metall jedoch an jenen Stellen, an denen die Steine hervorragen, geschützt wird.

Nach **J. N. Schmid, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1860, 288** besteht eine Legierung für Antifriktionslager aus 80 Tl. Zink, 14 Tl. Zinn, 5 Tl. Kupfer und 1 Tl. Nickel.

Nach **S. Kern, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1906, 284** bestehen besonders verwendbare Antifriktionsmetalle aus 72% Blei, 21% Zinn, 7% Antimon oder 70% Blei, 15% Zinn und 15% Antimon oder aus 77% Blei und 22% Antimon.

Nach **A. P. 1 002 190** besteht ein Antifriktionsmetall aus 78% Zink, 12% Kupfer, 7% Blei, 2% Eisen und 1% Mangan. Letzteres kann vollständig durch Eisen ersetzt werden.

Eine Antifriktionslegierung besteht aus 79% Blei, 6% Zinn, 12% Antimon, 2,5% Kupfer und 0,5% Phosphor. **(A. P. 1 359 194.)**

Ein sehr leichtflüssiger Weißguß, der sich besonders zur Reparatur ausgelaufener Lagerpfannen eignet und dessen Verwendung den Ölbedarf zur Schmierung wesentlich herabsetzt, besteht nach **R. Netke** aus 8 Tl. Zinn, 2 Tl. Antimon und 1 Tl. Kupfer. **(Dingl. Journ. 167, 463.)**

296. Sonstige bleireiche Legierungen.

Bei Herstellung bleireicher Legierungen von Kupfer und Zink, evtl. auch Zinn, emulgiert man das erhitzte Gemisch mit dem Blei im elektrischen Induktionsofen, so daß unter dem Einfluß des schnell wechselnden Stromdurchganges das Blei stets so fein verteilt wird, daß die Entmischung längere Zeit in Anspruch nimmt und so neuartige, mit Blei übersättigte Legierungen entstehen. **(D. R. P. 314 346.)**

Unter chemisch reinem Blattblei versteht man das reinste, sehr weiche Metall, wie es unmittelbar aus den Erzen gewonnen dauerhafter ist, als entsilbertes Weichblei und sich besonders zur Herstellung von Bleikammern für die Schwefelsäurefabrikation eignet. Dieser Verwendungszweck wird durch geringste Mengen metallischer Beimengungen stark beeinträchtigt. Besonders Antimon übt in dieser Hinsicht schädliche Wirkung aus und bewirkt die Zersetzbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure schon bei Temperaturen von 200°, wenn nicht das diese Wirkung aufhebende Kupfer in ebenfalls geringen Mengen gleichzeitig vorhanden ist. Kupfer allein wirkt ebenfalls mindernd auf die Widerstandsfähigkeit des Blattbleies, als Zusatz zu raffiniertem Blei soll es nach **Parkes** günstig wirken, wenn nicht mehr als 0,03% vorhanden sind. **(D. W. Jones, Zentralbl. 1920, IV, 635.)**

Eine 0,25 bis höchstens 0,5% Natrium enthaltende Bleilegierung ist gegen Wasser und Schwefelsäure ebenso beständig wie eine Bleiantimonlegierung. **(D. R. P. 301 721.)**

Durch einen Zusatz von weniger als 0,5% Kupfer zu einer 1% Natrium enthaltenden Bleilegierung wird die Legierung zäher und reißt nicht bei Wärmespannungen. **(D. R. P. 304 244.)**

Nach **D. R. P. 272 129** schweißt man zur Herstellung von säurefesten Behältern Platten zusammen, die innen aus reinem Blei, außen aus einer gegen mechanische Beschädigungen widerstandsfähigen und dabei doch immer noch genügend säurefesten Legierung von Blei mit 2—20% Antimon bestehen. Vgl. [85].

Eine säurefeste Legierung besteht nach **Drenckmann** bzw. **Werneburg, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1885, 232** aus 80 Tl. Blei und 20 Tl. Antimon bzw. 91 Tl. Blei und 9 Tl. Antimon.

Eine Legierung, die dem Salzwasser sehr gut widerstehen soll, besteht nach **D. J. Millard, D. Ind.-Ztg. 1871, 458** aus 100 Tl. Blei, 16 Tl. Zinn, 0,16 Tl. Wismut und 3—5 Tl. Aluminium.

Legierungen, die weder von Essig, noch von Salzwasser angegriffen werden, bestehen nach **Phlo, Dingl. Journ. 189, 429** aus 2,24 Tl. Blei und 1 Tl. Zinn.

Die Bleisoldatenlegierung besteht aus gleichen Teilen Weich- und Hartblei, häufig nur aus Hartblei allein, wobei einzelne Teile größerer Figuren, die glänzen oder biegsam bleiben sollen, aus Zinn-Bleikompositionen angefertigt und nachträglich angelötet werden. Diese Legierungen bestehen dann aus 60—70% Blei und 30—40% Zinn, ausnahmsweise aus gleichen Teilen Zinn und Blei, zinnreichere Legierungen werden nie angefertigt. **(Stockmeier, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1453.)**

Vgl. auch die mit Literaturangaben versehene Arbeit von **O. Mezger** und **K. Fuchs** über bleihaltige Kinderspielwaren in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1556.**

Eine zur Herstellung von Metallröhren verwendbare sehr dehnbare Legierung wird aus Weichblei durch einen Zusatz von $^3/_4$—5% Zink erhalten. **(A. P. 897 953.)**

Nach **D. R. P. 148 929** vermischt man zur Herstellung einer Legierung, die sich zum Bekleiden der Arbeitsflächen von Ventilen eignet, 8 Tl. Kupfer und 0,5 Tl. Schmiedeeisenstücke in geschmolzenem Zustande mit 0,5 Tl. Gußeisenspänen und fügt 19 Tl. Zinn, 60 Tl. Blei und 12 Tl. Antimon, jedes für sich geschmolzen zu. Während des Gusses muß die Oberfläche gut abgeschöpft werden.

Zur Herstellung einer wie Blei verarbeitbaren, jedoch widerstandsfähigeren Legierung, die zu dünnen Blechen auswalzbar, zu feinen Drähten ziehbar ist, sich zu Röhren verarbeiten und besser löten läßt als Blei, verschmilzt man 100 Tl. Blei mit 1,5—5 Tl. Antimon und 0,1 bis 0,5 Tl. Natrium. **(D. R. P. 160 994.)**

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1906, 287** besteht Magnoliametall aus 78,27% Blei, 17,81% Antimon, 3,88% Zinn und 0,04% Kupfer. Das Kupfer ist nur eine Verunreinigung und die Legierung unterscheidet sich demnach in keiner Weise vom Babbitmetall auf Bleibasis.

Eine zähe und dem Babbitmetall an Härte gleichende Bleikupferlegierung, die kein Blei ausschwitzt, erhält man nach **A. P. 1 066 403** aus 80% Blei, 19,75% Borkupfer und 0,25% Antimon.

Eine für verschiedene Zwecke verwendbare Legierung besteht aus 88% Blei, 12% Antimon und 0,02% Phosphor. **(A. P. 1 203 991.)**

Die für elektrotechnische Zwecke verwendeten dünnen Bleibänder sollen nach **A. P. 1 075 661** besser als aus reinem Blei aus einer Legierung von 95% Blei, 4,5% Antimon und 0,5% Zinn hergestellt werden.

Bei der Untersuchung 20 Jahre alter Blei-Silber- und Blei-Zinnlegierungen wurde festgestellt, daß die Blei-Zinnlegierungen unverändert waren, während sämtliche Schmelzen, bestehend aus 2—4 Tl. Silber und 8—6 Tl. Blei sich in eine spröde, erdige, leicht zerreibliche Masse verwandelt hatten. Im Innern der Barren war wohl noch ein dickes metallisches Band vorhanden, die oberflächlichen Schichten waren jedoch vollständig durch Oxydation des Bleies zerstört. **(Přiwoznik, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 182.)**

Nach **D. R. P. 149 440** kann man durch kaltes oder warmes Zusammenpressen von zerkleinertem und gemahlenem Blei und Wolfram zu massiven, widerstandsfähigen Körpern gelangen.

Eine Legierung, die an der feuchten Luft in kurzer Zeit an Volumen zunimmt und nach der Gleichung



$$Mg + O + H_2O = Mg(OH)_2; \qquad 2\,Pb + O + H_2O = Pb(OH)_2$$

zu einem schwarzen Pulver zerfällt, besteht aus 85% reinem Blei und 15% reinem Magnesium. Bei längerer Einwirkung der feuchten Luft oder bei Wasserzusatz entsteht Bleihydrat, mit kohlensäurehaltigem Wasser Bleiweiß. Erhöht man den Magnesiumgehalt auf 30%, so läßt sich die Legierung durch Oxydation zur Wasserstofferzeugung benützen, evtl. können die Legierungen auch dazu dienen, Luftstickstoff oder Gemische von Stickstoff und Wasserstoff zu gewinnen oder aus Gasgemischen Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Die feinpulverisierbare, an feuchter Luft kaum oxydierbare eutektische Magnesium-Zinklegierung $MgZn_2$ könnte für pyrotechnische Zwecke oder zur Fällung von Gold aus Cyanidlösungen dienen. **(E. A. Ashcroft, Chem. Z.-Bl. 1919, IV, 947.)**

Zinn.

297. Geschichte, Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften, Verwendung.

Deutschl. Zinnerze $^1/_2$ 1914 E.: 92 191; A.: unbedeutend.
Deutschl. Zinn u. -legierungen $^1/_2$ 1914 E.: 73 016; A.: 52 408 dz.

Über Zinn, seine Gewinnung, Verwendung, Verbrauch, Ein- und Ausfuhr, letzteres auch von Zinnwaren (Zinnpreise), siehe die Abhandlung von **J. Mendel** in **Technik u. Wirtschaft, Monatsschr. d. Ver. d. Ing. 6, 775.**

Über Zinnwelterzeugung 1919—1921 siehe **Chem.-Ztg. 1922, 636;** Deutschlands Erzeugung 1921, **S. 236;** Boliviens 1921, **S. 351.**

Geschichtliches: Zinn war den Kulturvölkern bekannt, soweit wir sie in der Geschichte zurückverfolgen können. Es wurde hauptsächlich zur Bronzeerzeugung benutzt. Die Ägypter,

Assyrer, Phönizier, Israeliten usw. bezogen ihr Zinn wahrscheinlich zum größten Teil aus Hinterindien. Im letzten Jahrtausend v. Chr. brachten es dann Phönizier, Griechen, Römer auch aus Spanien und England. In der Völkerwanderung ging dieser Bergbau ein, gewann aber im Mittelalter wieder hohe Bedeutung durch die Verwendung der Bronze zum Glocken- und Kanonenguß und des Zinnmetalls zu allerlei Hausrat und zur Herstellung des Weißblechs. Gegen Ende des 12. Jahrhunderts beginnt der reiche Zinnbergbau im sächsisch-böhmischen Erzgebirge: Graupen, Schönfeld, Altenberg, Zinnwald usw. Heute sind die Hauptfundorte für Zinnerze die malaische Halbinsel (Malaka, Singapore), die Inseln des ostindischen Archipels (Banka und Billiton), dann Australien, England (Cornwall), Bolivia; in Sachsen und Böhmen ging der Zinnbergbau außerordentlich zurück.

Vorkommen: Zinn kommt als Dioxyd vor: Zinnstein oder Kassiterit mit 78,6% Sn. Er findet sich in Gängen und Lagern und in „Seifen", die in Europa erschöpft sind, aber sonst die Hauptmenge des gewonnenen Zinns ergeben. Der Zinngehalt der Erze ist sehr niedrig: in Sachsen und Böhmen 0,2—0,3%, in England 0,7—1,5%, auf Banka 0,2—2%.

Gewinnung. Mennicke, H., Die Metallurgie des Zinns mit spezieller Berücksichtigung der Elektrometallurgie. Halle 1910.

Die Elektrometallurgie des Zinns beschreibt **F. Peters** in längerer Aufsatzfolge in **Glückauf 1917, 521 ff.**

Über die Fortschritte und Neuerungen in der Metallurgie des Zinns während der Jahre 1912 und 1913, die Gewinnung und Aufarbeitung der Zinnerze, die elektrolytische und elektrothermische Gewinnung von Zinn aus Erz, die Aufarbeitung von Zinnschlacken, die Wiedergewinnung von Zinn aus Weißblechabfällen, aus plattierten Abfällen, aus Legierungen, die Zinnraffination, die Wiedergewinnung zinnhaltiger Legierungen aus Gemischen solcher mit anderen Legierungen, die Wiedergewinnung des Zinns aus dem Hüttenrauch, die Reduzier- und Oxydieröfen, die neuen Zinnlegierungen und die Herstellung von Zinnoxyd berichtet in ausführlichster Weise **H. Mennicke, Metall u. Erz 11, 304.**

Der Zinnstein wird zuerst durch Aufarbeitungsprozesse angereichert und dann (früher geschah dies in Haufen und Stadeln) in mehrherdigen Fortschauflungsöfen geröstet, um Schwefel und Arsen möglichst zu entfernen. Wismut wird beseitigt durch Behandeln des Erzes mit Salzsäure, Wolfram durch alkalisches Schmelzen und Auslaugen des entstandenen wolframsauren Natriums. Das Röstgut wird mit Kohle oder Anthrazit im Schacht- oder im Flammofen reduziert $SnO_2 + 2\,C = Sn + 2\,CO$. Der Flammofen hat den Vorteil des höheren Ausbringens (nur 5 bis 7% Zinnverlust), da wegen des fehlenden Gebläsewindes weniger Zinn rückoxydiert wird; allerdings resultiert im Flammofen ein unreineres Produkt als beim Arbeiten im Schachtofen; der heiße Gang der letzteren bedingt dagegen Verflüchtigungsverluste von 12—15%. Das Rohzinn wird bei niedrigerer Temperatur nochmals geschmolzen, wobei das Reinmetall abfließt, während Eisen, Kupfer, Arsen usw. in der Schlacke zurückbleiben. Schließlich wird abermals umgeschmolzen und zur Raffination mit frischem Holze „gepolt". Die Raffination des Zinks wird auch auf elektrolytischem Wege oder im elektrischen Ofen vorgenommen. Große Mengen Zinn werden jetzt auch aus den Schlacken dargestellt oder aus den Weißblechabfällen durch Entzinnung zurückgewonnen.

Eigenschaften. Zinn (Stannum: Sn), mit dem Atomgewicht 119,0, spez. Gewicht 7,28 bis 7,3, vom Schmelzpunkt 232° und Siedepunkt 2270°, ist silberweiß, glänzend und von krystallinischem Gefüge, es knirscht beim Biegen (Zinngeschrei), ist sehr weich und dehnbar, läßt sich zu dünnen Blättern walzen (Stanniol oder Zinnfolie) und bei 100° zu Draht ziehen. Durch starkes Abkühlen (auf etwa —40°) zerfällt das Zinn unter bedeutender Volumzunahme und dadurch bedingter Änderung des Gefüges in ein graues Pulver, das eine Modifikation des Metalles darstellt. Da der Umwandlungspunkt des reinen oder wenig verunreinigten Zinns bei 18—20° liegt, befinden sich unsere sämtlichen Zinngegenstände in einem metastabilen Zustande und haben das Bestreben in die pulverförmige graue Modifikation (Zinn vom spez. Gewicht 5,8) überzugehen. Zinnlegierungen erleiden keine oder nur geringe Veränderungen, wohl aber verwandelt sich weißes Zinn mit grauem in Berührung gebracht von +20° an langsam in graues (Zinnpest), ohne Berührung mit der grauen Modifikation findet die Verwandlung nur äußerst langsam statt. Durch diese Erkenntnis hat man die Möglichkeit die Zinnpest oder Museumskrankheit dadurch zu vermeiden, daß man die Räume oder Vitrinen, in denen sich die Kunstgegenstände befinden, dauernd auf Temperaturen über 18° hält. **(E. Cohen, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2069.)**

Über seine Beobachtungen, das Auftreten der Zinnpest betreffend, bei verschiedenen Temperaturen berichtet ferner **R. v. Haßlinger in Wiener Monatsh. 1908, 787;** vgl. **F. Berger, Schweiz. Wochenschr. 1910, 117.**

Zinn ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig, erhitzt verbrennt es mit hellem Licht zu Zinndioxyd. In heißer Salzsäure löst sich Zinn zu Zinnchlorür, in verdünnter Schwefelsäure langsam, in heißer konzentrierter Schwefelsäure leicht zu Stannosulfat. Kalte verdünnte Salpetersäure löst Zinn zu Stannonitrat. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert Zinn zu weißer unlöslicher Metazinnsäure (β-Zinnsäure). In Königswasser löst sich Zinn zu Stannichlorid, beim Kochen in Alkalilauge zu Stannat, zu zinnsaurem Salz.

Zinn tritt in seinen Verbindungen zweiwertig und vierwertig auf, und zwar mit amphoterem Charakter.

Verwendung. Zinn wird zu allerlei Gefäßen und Hausgerät verarbeitet. Stanniol oder Zinnfolie ist feinstausgewalztes Zinn, 0,04—0,056 mm, oder in Legierung mit Blei: 0,08 mm stark. Da Zinn gegen Luft und auch viele chemische Einflüsse sehr widerstandsfähig ist, dient es zum Überziehen kupferner und hauptsächlich eiserner Gegenstände (Weißblech). Legierungen des Zinns sind: Bronze, Lot, Britanniametall usw.

Zinn ist übrigens, wie wenig bekannt sein dürfte, ein klingendes Metall, das sich in sehr reinem Zustande, in passende Pilz- oder Kugelsegmentform gebracht, zur Herstellung von wohlklingenden Glocken oder Schellen eignet. Die Beobachtung wurde von L. Lémery schon im Jahre 1726 zufällig gemacht, siehe auch Lévol in Dingl. Journ. 154, 233. [309.]

298. Zinnerz-, -stein- und -materialschmelze, Zinnstein- und -oxydreduktion.

Das elektrische Verschmelzen von Zinnerzen mit einem Gehalt von 50,3% Zinn neben anderen Metallen und Kieselsäure-Tonerdegangart beschreibt **F. Mattonet** in **Metallurgie 1908, 186.**

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zinn aus Schlämmen und armen Erzen sind in **D. R. P. 327 144** beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung von metallischem Zinn aus Zinnerz (Kassiterit) in von außen erhitzten, sich drehenden eisernen Röhren mit Generatorgas, das man in den Röhreninhalt einleitet ist in **A. P. 957 111,** ein Schmelzofen zum Ausschmelzen von Zinn aus Kehrricht oder Rückständen z. B. in **D. R. P. 280 465** beschrieben.

Zur Aufschließung von Antimon, Arsen oder Zinn enthaltenden Erzen erhitzt man sie mit Eisenchlorür, kondensiert die gebildeten Dämpfe und fällt das gelöste Erzmetall mittels des Aufschließungsmetalles aus. Die Erzaufschließung muß unter Luftabschluß erfolgen, um die Bildung von basischen Chloriden der Erzmetalle zu vermeiden, die dann nicht mehr direkt durch das Aufschließungsmetall ausfällbar wären. Beim Zinn, das nicht völlig ausgefällt wird, empfiehlt es sich nach Entfernung der übrigen Metalle mittels Eisens aus der Restlauge das noch gelöste Zinn elektrolytisch zu gewinnen, wobei zweckmäßig Weißblechabfälle, deren Zinngehalt dadurch nutzbar gemacht wird, als Anode dienen. **(D. R. P. 80 225.)**

Zur Verhüttung von feinverteiltem Zinnoxyd bindet man das Material mit Ätzalkali und setzt weiter Zinnschlacke und Ätzkalk trocken oder mit Wasser angerührt zu, worauf man die Masse unter Wasserzusatz mahlt und sie in dieser plastischen Form brikettiert. Der Schlackenzusatz bewirkt beim folgenden Brennen der Formlinge die Bildung einer flüssigen Schlackenmasse, die das reduzierte Zinn einhüllt und vor Oxydation schützt, die anderen Zuschläge erhalten die Schmelze alkalisch. **(D. R. P. 94 741.)**

Zur Abscheidung von Metallen und Nichtmetallen aus ihren natürlichen und künstlichen Verbindungen im Schmelzprozeß setzt man der Schmelze, z. B. einem neben wenig Eisenoxyd und Gangart 65% Zinnoxyd enthaltenden Zinnerz, 2% Borsäure oder anderes borhaltiges Material zu, aus dem während der Schmelze Bor entsteht, und erhält in der mit Kohle versetzten reduktiven Schmelze metallisches Zinn von 99,89% Reinheit neben zinnfreier Schlacke und einer geringen Menge metallischen Eisens. **(D. R. P. 204 004.)**

Zur Aufarbeitung bleihaltiger Zinnerze röstet man das Erzkonzentrat zur Bildung von Bleisulfat zusammen mit Salpeter und laugt das Bleisulfat mit Alkalilauge aus. Zurück bleibt Zinnoxyd, das gewaschen und wie üblich aufgearbeitet wird. In der Patentschrift **D. R. P. 326 596** ist weiter angegeben, wie ein solches Zinnerz behandelt werden soll, das neben Blei auch noch Eisen enthält.

Zur Gewinnung von Zinn aus Zinnerzen erhitzt man sie im Flammofen unter einer Schlackendecke durch mit flüssigen Brennstoffen erzeugten Gebläseflammen, um eine zur Zersetzung der Zinnsilicate durch geeignete Zuschläge genügend hohe Temperatur zu erzeugen, wodurch die Verflüchtigung des Zinns als Oxyd im Schachtofen und die Bindung von Zinn als Silicat in der Schlackendecke beim Arbeiten im Flammofen vermieden wird, dagegen die bisher nur im Schachtofen mögliche Zerlegung der Silicate und andererseits die nur im Flammofen mögliche Vermeidung einer Wiederoxydation des Zinns durch eine schützende Schlackendecke gesichert ist. **(D. R. P. 246 181.)**

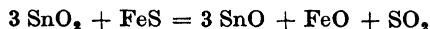
Zur Reduktion von Zinnstein erhitzt man die mit feinpulverigen festen Reduktionsmitteln innig vermengten Erze auf nur so hohe Temperatur, daß sich keine Schlacke bildet, so daß auch keine Verluste durch Verschlackung von Zinnoxyd und Zinnoxydul eintreten können und zugleich das metallisch reduzierte Zinn sich in der Gangart in so feinverteiltem Zustande befindet, daß das Material der weiteren Behandlung leicht zugänglich ist. **(D. R. P. 228 953.)**

Zur Reduktion von Zinnoxyd auf trockenem Wege reduziert man statt mit Kohlenstoff oder Kohlenoxyd mit metallischem Zink, das imstande ist Zinnoxyd schnell und quantitativ zu reduzieren ohne daß Verluste eintreten. **(D. R. P. 252 398.)**

Zur Reinigung des Zinns von Unreinlichkeiten, die in sehr kleinen Mengen vorkommen, schmilzt man das unreine Zinn, das vorher vom Eisen befreit wurde, nieder und bewirkt durch Einblasen eines kalten Luftstromes durch den gelöschten Feuerzug, daß sich aus dem gerührten Metall Krystalle von reinerem Zinn abscheiden, während die Mutterlauge nach dem Schmelzkessel zurückfließt. Man erhält so durch fortgesetzte Trennungsarbeit verschieden reine Fraktionen, die man korrespondierend nach Beendigung der Schmelzprozesse vereinigt und abermals in derselben Weise reinigt, bis die Unreinheiten im Kessel denselben Konzentrationsgrad erreicht

haben, wie jener der zweiten von den sechs Fraktionen. Man setzt dann dem Kesselinhalt die Fraktion 2 in eben geschmolzenem Zustande zu, sammelt die Krystalle wieder und fährt so fort, bis das Metall für genügend rein erachtet wird. Die letzte Mutterlauge oder die zuletzt ausgeschöpften Metalle werden entfernt, wenn sie etwa 20% Blei oder etwa 1% Kupfer neben evtl. noch vorhandenem Wismut, Arsen, Antimon usw. enthalten. **(D. R. P. 255 748.)**

Zur verlustlosen Gewinnung von Zinn aus Erzen, Konzentraten, Abfällen usw. setzt man dem Material überschüssiges Eisensulfid zu



$$3\,SnO_2 + FeS = 3\,SnO + FeO + SO_2$$

und erhält so einen Zinneisenstein, aus dem nach evtl. Röstung durch Auslaugen mit Alkali oder Alkalisulfidlösung Zinnlauge gewonnen wird, die man auf Reinzinn verarbeitet. **(D. R. P. 289 077.)** Nach dem Zusatzpatent verschmilzt man die Erze, Abfälle, Konzentrate oder Schlacken mit schwefelhaltigen Zuschlägen unter Hinzufügung von Kalk und erzielt schnelle, vollständige, billigere Abscheidung des Steines und eine dünnflüssige, bei niederer Temperatur gebildete Schlacke. Zugleich ist die Verflüchtigung des Zinnsulfürs sehr gering, so daß sich auch unreine und sehr feine Erze verarbeiten lassen. Hauptsächlich aber treibt der Kalk das chemisch gebundene Zinn aus der Schlacke aus. **(D. R. P. 290 296.)**

Nach **A. P. 1 377 217** erhitzt man zinnhaltige Metallgemische zur Herstellung eines Metallsulfidgemisches mit Glaubersalz und einem Reduktionsmittel, extrahiert die löslichen Sulfide mit Wasser, führt sie in Oxyde über und verschmilzt diese mit einem Reduktionsmittel.

299. Zinnmateriallaugung und -alkalischmelze, Zinnraffination.

Zur Verarbeitung von Zinnschmelzschlacken granuliert man sie durch Einfließenlassen in kaltes Wasser, zersetzt die Körner dann mit heißer, 36—46proz. Schwefelsäure und scheidet das Zinn aus der von der Kieselgallerte geschiedenen Lösung wie üblich ab. Da diese Kieselsäure noch 0,5—0,8% Zinn enthält, mischt man diesen Rückstand mit der doppelten bis dreifachen Menge frischen Quarzsandes und verwendet das Gemenge als Herdmaterial für den Zinnflammofen. **(D. R. P. 96 198.)**

Zum Auslaugen von silicatischen Zinnerzen, besonders Zinnschlacken, behandelt man das zerkleinerte Material mit einer heißen Lösung von Natriumbisulfat und erhält so in einer Kieselsäuregallerte das gesamte Zinn, das von der Kieselsäure filtriert und auf Metall oder dessen Verbindungen weiter verarbeitet wird. **(D. R. P. 123 764.)**

Zum Auslaugen gemahlener Zinnschlacken behandelt man sie mit einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure im Verhältnis 1 : 2 oder mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Kochsalz oder mit einem Gemenge von Kochsalz und Bisulfat und erhält so auch bei starker Verdünnung das ganze Zinn in Lösung. Die Lösungsfähigkeit der Säuremischung wird zwar durch erhöhten Salzsäuregehalt beschleunigt, doch geht dann auch wesentlich mehr Kieselsäure in die Lauge. **(D. R. P. 146 965.)**

Zinnhaltige Späne werden nach **E. P. 158 926** mit einer Schlacke bildenden Masse aus 3 Tl. Glas und je 1 Tl. Feldspat und Flußspat mit Salzsäure zu einer Paste angerieben, die man eindampft, worauf man im Rückstand unter Zusatz von Soda schmilzt.

Zur Gewinnung von Zinn aus Eisen-Zinnlegierungen (Härtlingen) löst man diese in Salzsäure, Chlor oder Chlorsalzen, so daß Blei als Chlorblei ausgeschieden wird, aus dem Eisen Eisenchlorür entsteht und Kupfer, Antimon, Wismut oder Arsen ungelöst bleiben, worauf man das Zinn durch Elektrolyse oder Schwefelwasserstoff oder Wasserzusatz, kurz durch Mittel, die das Eisenchlorür nicht zersetzen, ausscheidet. Die vom Zinn filtrierte Lauge enthält dann nur Eisenchlorür und wird bis zu dessen beginnender Krystallisation eingedampft, worauf man das Salz im Luft- oder Wasserdampfstrom zersetzt, die Salzsäure- und Eisenchloriddämpfe im Wasser auffängt und in dieser Lösung wieder zur Einwirkung auf die Härtlinge bringt. **(D. R. P. 188 021.)**

Zur Aufarbeitung zinnhaltiger Gesteine behandelt man das Erz zuerst mit reduzierenden Gasen und dann das aus dem Oxyd gebildete Metall mit Chlorgas, dampft das Zinnchlorid ab und fällt es durch Zink, so daß metallisches Zinn abgeschieden wird. **(E. P. 159 071/1919.)**

Zur Entfernung des Eisens aus oxydischen oder gerösteten sulfidischen Zinnerzen durch Auslaugen mit Säure führt man die höheren Oxyde des Eisens durch Reduktion in einen zur Entfernung durch Laugung oder Destillation mit Säuren geeigneten Zustand über, und zwar innerhalb so begrenzter Temperaturen, daß das Zinndioxyd keine oder eine so unvollkommene Reduktion erleidet, daß es immer noch in Form einer säureunlöslichen Zinnverbindung vorliegt. Auf diese Weise wird die unangenehme Erscheinung vermieden, daß das die Zinnerze begleitende Eisen bei der Verhüttung der Erze zu Metall reduziert wird, sich dann im Zinnbad auflöst und so wegen der Bildung von Zinnhärtlingen zu Zinnverlusten führt, die im allgemeinen so groß sind, als die Menge des vorhandenen Eisens betrug. **(D. R. P. 271 594.)**

Zur Aufarbeitung der Walkereipasten, die Zinn als Oxyd enthalten, behandelt man diese Nebenprodukte mit Zinnchlorid oder Zinnchlorür oder Chlorzinnanhydrid, wobei die Pasten in Lösung gehen und man Zinnsalze erhält, die wieder direkt in den Betrieb eingehen können. Das Verfahren arbeitet verlustlos und ist auch überhaupt zur Lösung von Oxyden bzw. Hydroxyden des Zinns verwendbar. **(D. R. P. 274 045.)**

Zur Aufarbeitung des bei der Weißblechentzinnung erhaltenen Metallschwammes oder anderer zinnhaltiger Produkte zerkleinert man sie in Schlagmühlen, bis das feinverteilte kleinkörnig-

feste Material metallische Struktur annimmt, schmilzt mit Soda oder den Chloriden des Calciums oder der Alkalien und Kohle im Tiegel, extrahiert die Schlacken mit heißem Wasser und fällt das Zinn als Oxyd oder als Zinnsalz aus. **(D. R. P. 227 209.)**

Zum Aufschließen von Zinnerzen schmilzt man den Zinnstein mit Alkalien zusammen und setzt der Schmelze bei Gewinnung der Alkalistannate zur Reaktionsbeschleunigung Kohle, Eisen, Cyankalium oder andere reduzierende Stoffe zu. Man vermag so die Reaktion der Bildung von zinnsaurem Natron bei schwacher Rotglut schon im vierten Teil der Zeit zu beenden, die ohne Zusatz nötig wäre. **(D. R. P. Anm. G. 29 613, Kl. 40.)**

Zinkhaltige Zinnaschen oder Zinnkrätzen werden evtl. unter Druck und Erwärmung mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen behandelt, nachdem man das Rohmaterial zuerst einer vorhergehenden oxydierenden Röstung oder einer Vorlaugung mit Kalkwasser unterzogen hat. Aus den zurückbleibenden zinkhaltigen Lösungen gewinnt man das Ammoniak durch Destillation zurück. **(D. R. P. 304 375.)**

Zum Raffinieren von Zinn-Antimongemischen behandelt man das Rohmetall zur Bildung der wasserfreien Chloride der beiden Metalle und des vorhandenen Arsens und Schwefels mit Chlor und zersetzt die flüssigen Chloride mit Wasser, wobei das Zinntetrachlorid gelöst bleibt, und aus dieser Lösung elektrolytisch abgeschieden wird. Das in der warmen Lösung erhaltene Antimonpentachlorid wird als festes Trichlorid abgeschieden, andere noch vorhandene Metalle wie Kupfer, Blei, Zink, Silber oder Titan geben bei der Chloreinwirkung feste Chloride, die ohne weiteres abscheidbar sind. **(Norw. P. 33 161.)**

300. Zinnoxydgewinnung und -reinigung.

Deutschl. Zinnoxyd 1/2 1914 E.: 188; A.: 4528 dz.

Die Herstellung von fein zerteiltem Zinnoxyd für Polierzwecke durch Zersetzung von oxalsaurem Zinnoxydul weit unter Rotglühhitze ist in **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1855, 85** beschrieben.

Über die Zerstäubung von Metallen (Blei, Zink, Zinn, Kupfer, Messing) in einem Apparat, der ähnlich wie die Inhalationsapparate konstruiert ist, und die Erzeugung von Metallbronzen auf diesem Wege siehe **Stockmeier, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 195.** Das Verfahren eignet sich auch zur Herstellung von Zinnoxyd, wobei allerdings ein sog. Zinnglas als Nebenprodukt entsteht, das dem Zinnstein ähnlich ist und 80—90% SnO_2 enthält.

Zur Herstellung von Zinnoxyd verstäubt man Zinn im heißen Luftstrom derart, daß die entstehende Oxydschicht die ganzen Zinnteilchen durchsetzt, so daß die Umwandlung in das Oxyd schon in einmaliger Behandlung vollzogen wird. **(D. R. P. 116 758.)**

Ein Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung völlig reinen, weißen, für Emaillierzwecke geeigneten Zinnoxydes in einem Flammofen ist in **D. R. P. 173 774** beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zinnoxyd durch Bildung eines Lichtbogens zwischen wassergekühlten Elektroden oberhalb des geschmolzenen Zinns und Einführung eines Luft- oder Sauerstoffstromes, der das sich verflüchtigende Metall oxydiert, sind in **E. P. 103 415/1916** beschrieben.

Zur Gewinnung von Zinnoxyd schmilzt man das Zinn in einer besonderen Muffel, in die man heiße Gebläseluft eindrückt, die das gebildete Oxyd mit sich reißt, wegen ihres Überschusses die Bildung von Zinnoxydul ausschließt und so das Metallbad stets blank erhält. Im kontinuierlichen Betrieb fließt stetig geschmolzenes Zinn zu. **(D. R. P. 34 653.)**

Zur Zinngewinnung aus armen Erzen oder Schlacken erhitzt man das evtl. brikettierte Gemenge von Ausgangsprodukt und Kohle, oxydiert das entstehende Zinnmetall im Luftstrom zu Zinnoxyd, entfernt dieses in reinem, von Kupfer und Eisen freiem Zustande mit demselben Luftstrom und kondensiert es in Kondensationskammern. Wesentlich für das Gelingen ist die feine Zerteilung des Materials. **(D. R. P. 216 653.)**

Zur Gewinnung von verflüchtigtem Zinnoxyd aus zinnhaltigen Rohstoffen führt man sie in einem ersten Ofen geschmolzen, einem anderen Ofen zu, in dem die Verflüchtigung durch Einwirkung von Kohle und Luft bewirkt wird, so daß das flüchtige Zinnoxyd nicht die im ersten Ofen befindlichen schmelzenden Massen zu durchdringen braucht und bis auf einen Rest von 0,18% extrahiert durch einen Abzug abgehend, unmittelbar abgetrennt wird. **(D. R. P. 214 735.)**

Zur Herstellung von Zinnoxyd und Chlor erhitzt man Zinnchloriddampf im Gemisch mit Sauerstoff, wobei sich soviel Wärme entwickelt, daß die zum dauernden Fortgang der Reaktion erforderliche Temperatur durch jene bestritten wird. **(D. R. P. 230 358.)**

Vollkommen alkalifreies, nicht gelblich gefärbtes Zinnoxyd mit 99% SnO_2 -gehalt wird erhalten, wenn man alkalihaltiges Zinnoxydhydrat entsprechend seinem Alkaligehalte verschieden lang ausglüht und dann mit Wasser oder verdünnter Säure oder einer Ammonsalzlösung auswäscht. **(Schweiz. P. 51 949.)**

Nach **E. P. 29 114/11** wäscht man zur Gewinnung eines Zinnoxydes für Emaillierzwecke, das 3—5% Alkali und über 8% Wasser enthält, das aus der Stannatlösung ohne Abscheidung des Alkalis gewonnene Oxyd mit kaltem Wasser und rührt die Masse in Pastenform an oder trocknet sie, ohne jedoch das Hydratwasser zu entfernen, bei 100—140° im Vakuum.

Zur Herstellung von reinem Zinnoxyd zieht man das durch Fällung der Stannatlösung erhaltene, noch alkalihaltige Zinnoxydhydrat vor dem Glühen erschöpfend mit Wasser aus. **(D. R. P. 256 795.)**

Ein besonders leichtes voluminöses Zinnoxyd erhält man, wenn man die bei Entzinnungsverfahren erhaltenen Stannatlaugen dem fein zerstäubten gasförmigen Ausfällungsmittel, z. B. der Kohlensäure, als warmer Flüssigkeitsnebel entgegenführt. Das Produkt unterscheidet sich von jenem, das man durch Einleiten von Kohlensäure gewinnt, durch sein geringeres spez. Gewicht. **(D. R. P. 303 492.)**

Zur Herstellung von sehr fein verteiltem Zinnoxyd für die Emailfabrikation schleudert man die Suspension des aus Stannatlaugen wie üblich gefällten Oxydes nach Entfernung der Fremdstoffe durch Düsen in feinster Verteilung einem erwärmten Luftstrom entgegen. **(D. R. P. 302 155.)**

Zur Herstellung von reinem Zinnoxyd aus den bei der Weißblechentzinnung resultierenden Stannatlösungen fällt man diese durch Einleiten von Kohlensäure oder durch den Zusatz von Bicarbonat schrittweise aus, entfernt also die zunächst entstehende starke Trübung durch Filtration, behandelt das Filtrat mit Kohlensäure weiter und erhält so reinweißes 99—100proz. Zinnoxyd. Das sonst durch Oxydation in alkalischer Lösung oder mittels des elektrischen Stromes abgeschiedene Zinnoxyd ist zwar ebenfalls eisenfrei, enthält jedoch Zinkate, Silicate und Aluminate, die bei Behandlung der Laugen mit Kohlensäure leichter spaltbar sind als die Stannate, so daß die betreffenden Basen zugleich mit dem Zinnoxyd ausgefällt werden. **(D. R. P. Anm. E. 16 457, Kl. 12 n.)**

Bei der elektrolytischen Abscheidung von zunächst gallertartigem, beim Erwärmen krystallinischem Zinnoxyd bzw. von Zinn-Chlorverbindungen hängt man Zinn als Anode und Kohle-, Platin- oder Silberstäbe als Kathode in verdünnte Kochsalzlösung bzw. konzentrierte Salzsäure ein. **(D. R. P. 35 220.)**

301. Weißblechentzinnung. Literatur. Mechanische Methoden. Allgemeines über chemische Verfahren.

Mennicke, H., Die Wiedergewinnung, des Zinns von Weißblechabfällen. Stuttgart 1902.

Ein Referat über die Geschichte der elektrolytischen und Chlorierungsverfahren der Entzinnungsindustrie findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 113.**

Ursprünglich begnügte man sich bei der Weißblechentzinnung mit dem Zinn, das man beim Erhitzen der Abschnitte unter Luftabschluß auf Rotglut durch bloßes Abtropfen erhielt. **(D. R. P. 66 350.)**

Ein Ofen zum Entzinnen von verzinnten Bleirohren ist z. B. in **D. R. P. 278 037** beschrieben.

Nach **E. P. 3772/1881** erhitzt man die Weißblechabfälle zusammen mit scharfem Sande in sich drehendem Zylinder und trennt die sich bildenden Zinnkügelchen durch Sieben vom Sande ab.

Bei Anwendung eines Weißblechentzinnungsverfahrens verwertet man die Tatsache, daß Zinn bei Erhitzung bis nahe zum Schmelzpunkt bröckelig und leicht pulverisierbar wird. Man schüttelt daher die Blechabfälle mit der gleichen Menge Quarzsand im erhitzten Schüttelapparat, siebt den Sand ab und behandelt ihn im geschlossenen Gefäß zur Abscheidung des flüchtigen Zinnchlorides mit Chlor. **(A. P. 958 177.)**

Zur Entzinnung von Blechabfällen bringt man sie in eine heiße, rasch drehende Trommel mit Drahtnetzwänden, durch die das geschmolzene Zinn bei der raschen Drehung herausgeschleudert wird. **(A. P. 965 580.)**

Auch durch Erhitzen der Abfälle in einem Wasserstoff-, Kohlenoxyd- oder Wassergasstrom kann man das Zinn zum Abschmelzen und in geeigneter Vorrichtung, die ein Schütteln der Abfälle erlaubt, zum Abfließen bringen. **(D. R. P. 50 735.)**

Zur Entzinnung von Metallabfällen bewegt man das mit einem fein zerteilten magnetischen Stoff vermischte Material in einem Rührapparat so lange unter Erwärmung, bis das Zinn abgelöst ist, siebt die zinnfreien Metallstücke ab und scheidet das Zinn magnetisch von dem Zusatzstoff. **(A. P. 971 405.)**

Oder man behandelt die Weißblechabfälle mit Wasserdampf von 400° und erreicht so, daß das Zinn schmilzt und wegen der gleichzeitigen Bildung von Eisenoxyd durch den dabei entstehenden Wasserstoff von der Oberfläche der Bleche abgestoßen wird. **(D. R. P. 261 522.)**

Zur Weißblechentzinnung kann man Säuren nicht anwenden, da sie neben dem Zinn auch das Eisen angreifen, während Alkalien allein oder mit oxydierenden Zusätzen zwar das Eisen unberührt lassen, das Zinn jedoch nur unvollständig und in schwer regenerierbarer Form aufnehmen und ein unbrauchbares oder minderwertiges Eisen hinterlassen. Die elektrolytischen Verfahren sind ebenfalls schwierig anwendbar, da das Massenmaterial nur in kleinen Körben aufarbeitbar ist, beim Herausheben der entzinnten Abfälle aus dem Bade starke Verluste entstehen und schließlich in der Praxis 0,5 und auch noch mehr Prozent Zinn auf dem Eisen zurückbleiben, so daß dieses für den Martinofen und damit für ein großes Verwendungsgebiet unbrauchbar wird. So bleibt demnach nur das schon in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts von **Higgins, Parmelee, Seely** und **Panton** vorgeschlagene, später aber wegen übergroßer Schwierigkeiten wieder verlassene Chlorverfahren übrig, das von seiner ersten Vervollkommnung durch **Lambotte (D. R. P. 32 517)** an heute den einzig völlig befriedigend arbeitenden Prozeß darstellt. Es gelingt tatsächlich, wenn man absolut trockenes und von allen organischen Substanzen freies Material

unter sorgsamer Kühlung mit völlig trockenem Chlor unter dem Druck mehrerer Atmosphären zusammenbringt, das Blech völlig vom Zinn zu befreien, wodurch ein bedeutender wirtschaftlicher Vorteil geschaffen wird, den **K. Goldschmidt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1** ausführlich erörtert.

302. Säuren und Salze.

Am einfachsten entzinnt man Weißblechabfälle in kleineren Betrieben in der Weise, daß man z. B. die zusammengestampften Konservenbüchsen in einem Holzbottich der Einwirkung verdünnter Salzsäure aussetzt, die Lösung filtriert und das Zinn als Metall durch Einlegen von Zinkplatten ausfällt. Die gewonnene schwammige Masse wird in einem eisernen Tiegel unter einer Talgdecke zu metallischem Zinn verschmolzen. **(Techn. Rundsch. 1910, 241.)**

Nach einem anderen Verfahren taucht man die Abfälle in Salzsäure, aus der evtl. vorhandenes Arsen mit Zinnchlorid gefällt wurde, und fällt dann durch allmählichen Zusatz von Kalkmilch fraktioniert zuerst das Blei, dann das Zinn und schließlich das Eisen. **(D. R. P. 48 823.)**

Nach **D. R. P. 36 205** wurden die Weißblechabfälle zur Bildung von Zinnchlorür bei etwa 400° mit wasserfreier gasförmiger Salzsäure behandelt.

Zur Weißblechentzinnung leitet man in die Salzsäurelösung, in der sich die Abfälle befinden, solange als das Zinn sich auflöst, Chlorwasserstoffgas ein, das den Angriff der kalten konzentrierten Salzsäure auf das Eisen verhindert. Auch wenn das Zinn gelöst ist, wird das Eisen wegen der in der kochkonzentrierten Salzsäurelösung gebildeten Eisenchlorürschicht kaum angegriffen, jedenfalls nicht in der kurzen Zeit von 5—10 Minuten, in der die Entzinnung beendet ist. Man wäscht die Abfälle dann mit Wasser und trocknet sie möglichst schnell. **(D. R. P. 326 553.)**

Ein Verfahren der Entzinnung von Weißblechabfällen, das sich auf die Eigenschaft des metallischen Eisens gründet, bei Gegenwart von Zinn mit Salzsäure behandelt, nicht eher angegriffen zu werden, bis alles Zinn aufgelöst ist, ist schon im **Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 203** beschrieben.

Nach Angaben von **E. Donath** und **F. Müller** kann man Weißblechabfälle auch bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Gemisch von (auf die Abfälle bezogen) 20% roher Salzsäure, 2% konzentrierter Salpetersäure und 20% Wasser entzinnen.

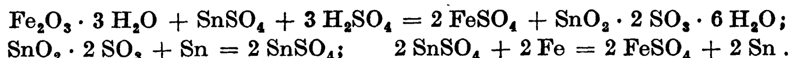
Über die Verwertung der Weißblechabfälle durch Aufarbeitung mittels Salzsäure allein bzw. im Gemisch mit Salpetersäure, siehe **Industrieblätter 1874, Nr. 6** bzw. **Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 537.** Vgl. **Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 1243.**

Bei der Weißblechentzinnung bedient man sich der Fähigkeit konzentrierter Schwefelsäure das Eisen zu passivieren und daher nicht anzugreifen, wenn unter Ausschluß oxydierender Gase gearbeitet wird, während Zinn unter diesen Bedingungen besonders leicht in Lösung geht. Statt der konzentrierten Schwefelsäure kann man auch andere konzentrierte Sauerstoffsäuren des Schwefels verwenden. **(D. R. P. 288 533.)**

Eine Methode der Weißblechentzinnung mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur ist schon in **Dingl. Journ. 148, 134** beschrieben.

Zur Aufarbeitung von Zinnkrätze behandelt man sie mit 45—50° warmem, verdünntem Oleum, das etwa 10% freies Schwefeltrioxyd erhält. Zurück bleibt reines glänzendes Eisen. **(E. P. 161 654.)**

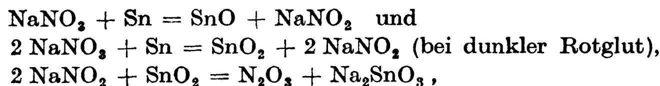
Ein anderes Weißblechentzinnungsverfahren beruht auf der Verwendung einer Lösung von saurem Eisenoxyd - Zinnoxydsulfat, die man durch Oxydation von Zinnoxydul mittels Eisenoxydsalzes oder durch Einleiten von Luft herstellt, und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure im Sinne der Gleichungen



$$Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O + SnSO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,FeSO_4 + SnO_2 \cdot 2\,SO_3 \cdot 6\,H_2O;$$
$$SnO_2 \cdot 2\,SO_3 + Sn = 2\,SnSO_4; \quad 2\,SnSO_4 + 2\,Fe = 2\,FeSO_4 + 2\,Sn\,.$$

Bei Verwendung der Mineralsäuren allein setzt man Eisenoxyd (als Rost) hinzu und erhält so unter gleichzeitiger Reduktion des Eisenoxyds eine saure Zinnlösung, die man, da die Fällung nur in neutraler zinnoxydfreier Lösung stattfindet, langsam über ein Gemenge von metallischem Eisen, Zinn und Eisenoxyd fließen läßt, wodurch sie sich unter Bildung völlig neutraler Oxydulsalze mit Zinn und Eisenoxyd sättigt. Das Zinn wird dann durch metallisches Eisen ausgefällt, die abfallenden Eisenvitriollaugen werden konzentriert und zur Krystallisation gebracht. **(D. R. P. 50 718.)**

Auch die Reaktionen:



$$NaNO_3 + Sn = SnO + NaNO_2 \quad \text{und}$$
$$2\,NaNO_3 + Sn = SnO_2 + 2\,NaNO_2 \text{ (bei dunkler Rotglut)},$$
$$2\,NaNO_2 + SnO_2 = N_2O_3 + Na_2SnO_3\,,$$

die bei 400° vollzogen werden, können dazu dienen Weißblechabfälle zu entzinnen. Man erhitzt das Material in drehbaren eisernen Zylindern mit 20% Chilesalpeter, bringt dann nach völliger Oxydation des Zinns die (auf Salpeter berechnet) doppelte Menge Wasser in den Kessel, siedet, löst so die Zinnoxyde vom Eisen, filtriert das Zinnoxyd ab und dampft die etwa gleiche Teile Nitrit und Salpeter enthaltende Lösung zwecks Wiederverwendung der Salze zur Trockne. **(D. R. P. 56 713.)**

Zur Weißblechentzinnung behandelt man die Abfälle mit Kupfersulfatlauge und erhält so Zinnsulfatlösung, aus der man das Zinn durch die Eisenabfälle in metallischer Form ausscheidet, während das Eisen selbst als Eisenvitriol in Lösung geht. **(D. R. P. 78 344.)**

Zur Entzinnung von Weißblechabfällen taucht man sie kurz in einen Brei von Kokspulver und starker Kochsalzlösung und spült nach der an der Luft erfolgenden Auflösung der Zinnschicht die Blechabfälle ab. Aus dem Spülwasser wird das Zinn wie üblich gewonnen. **(D. R. P. 150 444.)**

Zur Entzinnung von Weißblechabfällen behandelt man sie mit Zinnchloridlösung und erhält so nach der Gleichung



$$SnCl_4 + Sn = 2\,SnCl_2$$

Zinnchlorür, aus dem man durch Erhitzen mit dem lufthaltigen Dampfstrahlrührgebläse nach der Gleichung



$$3\,SnCl_2 + O + H_2O = 2\,Sn(OH)Cl + SnCl_4$$

Zinnoxychlorür erhält, das man abfiltriert und trocknet. Dieses Zinnoxychlorür gibt bei Rotglut im Luftstrom Zinnoxyd und Chlor, besonders wenn man etwas Eisenoxyd als Katalysator zusetzt, das Chlor gibt mit Zinnchlorürlösung wieder Zinnchlorid; das Zinnoxyd wird durch Reduktion mit Kohle auf metallisches Zinn verarbeitet. **(D. R. P. 212 775.)**

Zur Entzinnung von Weißblechabfällen verwendet man Lösungen von Eisenchlorid oder -sulfat, Zinnchlorid oder Zinnsulfat, und zwar in gesättigter oder annähernd gesättigter Form, die in diesem konzentrierten Zustande Zinn sofort lösen, das Eisen jedoch im Gegensatz zu verdünnten Lösungen unangegriffen lassen. **(D. R. P. 283 548.)**

Zur Gewinnung von Zinn aus Zinnabfällen behandelt man sie nach A. P. 940 471 nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung bei 40° mit einem Gemisch von ammoniakalischem Zinnchlorid und Zinnsulfat, das freie Schwefelsäure enthält. Es löst sich alles Zinn als Zinnchlorid auf, während das Blei unangegriffen bleibt.

Zur Wiedergewinnung von Zinn aus Abfällen von Blei-Zinnlegierungen oder von mit Zinn plattierten Bleiwaren löst man das Zinn chemisch in einer das Blei nicht angreifenden Lösung von salmiakhaltigem Zinndichlorid und Stannisulfat in einem Überschuß an freier Schwefelsäure. Bei etwa 40° löst sich dann nur das Zinn als Zinnammoniumchlorid, während das Blei, auch wenn eine Legierung vorlag, unangegriffen bleibt und wieder eingeschmolzen wird. Das Zinn wird wie üblich elektrolytisch auf Zinnkathoden niedergeschlagen. **(D. R. P. 199 729.)**

Bei der Aufarbeitung zinnhaltiger Abfallprodukte behandelt man die Abfälle oder den Zinnschlamm mit Salzsäure in Gegenwart von Salpeter oder einem anderen Oxydationsmittel und elektrolysiert die gebildete Lösung des vierwertigen Zinns oder verwendet sie zum Entzinnen von Weißblech und elektrolysiert dann die erhaltene Lösung von Zinnchlorür. Man arbeitet mit Kohle-, Blechschrot oder Eisenzinnanoden und Eisen- oder Zinnkathoden und mit der niedrigen Spannung von etwa 1 Volt. Wenn das Bad zinnarm geworden ist, versetzt man es abermals mit Oxydationsmitteln und verwendet die Lösung weiter zum Entzinnen der Abfälle. **(D. R. P. 316 111.)**

Bei der Weißblechentzinnung durch Behandlung der Abfälle mit Säuren und Ausfällen der Zinnverbindung aus der entstandenen Lösung wendet man zu dieser Ausfällung Alkalien in so geringer Menge an, daß der Niederschlag frei von Eisen ist. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß aus einer zinn- und eisenhaltigen Lösung mit Alkali bei vorsichtigem Zusatz zuerst das gesamte Zinn als Oxydulverbindung eisenfrei ausfällt. **(D. R. P. 314 592.)**

303. Alkalische Stoffe.

Jacobson kochte die Weißblechabfälle zur Gewinnung von zinnsaurem Natron in einer Lösung von 70 Tl. Bleiglätte in 45 Tl. 26proz. Natronlauge. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 889.)**

Zur Gewinnung des Zinnes aus Metallabfällen behandelt man diese nach **D. R. P. 21 628** mit einer heißen Lösung von Bleioxyd in Alkalilauge, wobei man gleichzeitig Eisenabfälle in die Trommeln bringt, die mechanisch den Bleischlamm von den Abfällen abkratzen. Er wird auf Bleioxyd aufgearbeitet, während man aus der gesättigten Zinnlösung durch Einkochen direkt zinnsaures Natron oder durch Einleiten von Kohlensäure Zinnoxyd erhält.

Verfahren und Vorrichtung zur Entzinnung von Metallabfällen mit Bleioxyd enthaltender Alkalilauge in völlig verschlossenen Gefäßen sind in **D. R. P. 24 633** beschrieben. Die erhaltene Lauge wird zur Verarbeitung auf Natriumstannat sofort eingedampft oder zur Gewinnung von Zinnoxyd mit Kohlensäure gefällt. Die erhaltene Sodalösung wird wieder auf Natronlauge verarbeitet, der gewonnene Bleischlamm durch Glühen an der Luft in Bleioxyd verwandelt.

Nach **E. Donath** kocht man die Weißblechabfälle in eisernen Kesseln mit konzentrierter Natronlauge und gemahlenem Braunstein längere Zeit bis zum Teig ein und fällt die verdünnte geklärte Lauge zur Abscheidung des Zinnoxydes kochend mit Essigsäure. **(Dingl. Journ. 253, 206.)**

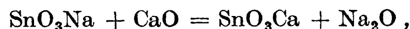
Ein Verfahren der Entzinnung (auch zur Entzinkung anwendbar) von Metallabfällen mit Gewinnung von Ammoniak als Nebenprodukt nach der Gleichung



$$4\,Sn + 6\,NaOH + 2\,NaNO_3 = 4\,Na_2SnO_3 + 2\,NH_3$$

ist in **D. R. P. 30 254** beschrieben. Vgl. **D. Ind.-Ztg. 1875, 139**: Behandlung der Abfälle mit 36grädiger salpeter- und ätznatronhaltiger Kochsalzlösung.

Oder man bringt die Weißblechabfälle zusammen mit 15grädiger Alkalilauge in ein geeignetes Gefäß, erwärmt auf 50°, bläst Luft ein und gießt die gebildete Lösung des metazinnsauren Alkalis ab. Durch Ausfällung der Lauge mit Kalkmilch erhält man dann *Calciumstannat*



$$SnO_3Na + CaO = SnO_3Ca + Na_2O ,$$

das nach Filtration von der wieder in den Betrieb zurückgehenden Lauge durch Schmelzen mit Kohle wieder zu Metall reduziert werden kann. **(D. R. P. 54 136.)**

Zur Entzinnung von Weißblechdosen, deren Lötstellen Blei enthalten, und zur Trennung von Metallen, die in Alkali löslich sind, von anderen oder Abfällen oder Legierungen, behandelt man das Material unter Druck mit hocherhitzten, wässerigen Alkalilösungen, die ein spez. Gewicht von 1,06—1,20 zeigen und freies Alkali in großem Überschuß enthalten. Man trennt das Blei von dem Zinn im genannten Falle quantitativ durch Einführen von metallischem Zinn. **(D. R. P. 224 283.)** Nach dem Zusatzpatent läßt sich das Verfahren auch auf Stoffe ausdehnen, die die alkalilöslichen Metalle in Oxyd- oder Oxydulform enthalten, behandelt also z. B. *Färberzinnoxyde*, Pasten und ähnliche Materialien unter Druck mit hocherhitzten wässerigen Alkalilösungen, wobei man den Zusatz an Oxydationsmitteln entsprechend dem Gehalte des Materials an Sauerstoff herabmindert. **(D. R. P. 224 776.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent fällt man die Verunreinigungen aus den nur wenig freies Alkali, jedoch einen Überschuß an Oxydationsmitteln enthaltenden unreinen Laugen durch Zusatz von neuem metall- bzw. zinnhaltigem Material, so daß unlösliches Metall- bzw. Zinnoxyd entsteht, das die Fällung bewirkt. **(D. R. P. 233 193.)**

Zur Entfernung von Überzügen von Metallen preßt man z. B. durch *Weißblechabfälle* in einem Druckgefäß möglichst wenig (etwa 70 l) 16proz. Ätznatronlösung durch ein Steigrohr auf das in 500 l Rauminhalt befindliche Material, das dadurch ständig berieselt wird und bei etwa 150° innerhalb 20 Minuten das Zinn quantitativ abgibt; überdies wird der gleichzeitig freiwerdende Wasserstoff im komprimiertem Zustande gewonnen. **(D. R. P. 325 973.)**

Über Entzinnung von Weißblechabfällen mit *Schwefelnatrium*, siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 1034.**

Das Verfahren der Weißblechentzinnung mit einer siedenden Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium beschrieb schon **E. Schunk** in **Dingl. Journ. 113, 372.**

Siehe auch die Methode von **Dullo (D. ill. Gewerbeztg. 1865, Nr. 30),** die auf der Tatsache der Löslichkeit des Zinnsulfides in Schwefelnatrium beruht; Eisen bleibt ungelöst.

Auch mit einer salmiakhaltigen Natriumpolysulfidlösung soll man Weißblech entzinnen können. Aus der Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure Schwefelzinn gefällt. **(D. R. P. 48 566.)**

Zur Weißblechentzinnung kann man die Abfälle auch mit geschmolzenem *Blei* behandeln oder mit ihrem halben Gewicht eines Gemenges von 1 Tl. Schwefel und 2 Tl. Soda bei Luftabschluß erhitzen oder die Abfälle mit einer Schwefelnatriumlösung kochen. Das Verfahren des Verschmelzens mit Soda und Schwefel ist auch auf Erze anwendbar. Die beim folgenden Laugen der Schmelze erhaltene Lösung von *Sulfostannat* wird dann nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfat mit Bleiplatten als Anoden und verzinnten Kupferplatten als Kathoden elektrolysiert. **(D. R. P. 73 826** und **72 749.)**

Eine Vorrichtung zum Entzinnen von Weißblechabfällen, bei der das Material abwechselnd mit Ätzalkalilauge und Luft behandelt wird, so daß das Zinn zum Oxyd bzw. zur Säure oxydiert in Form von zinnsaurem Natron in Lösung geht, ist in **D. R. P. 229 991** beschrieben.

304. Chlor und Chlorverbindungen.

Über das Entzinnen von Weißblechabfällen mittels Chlorgases wird erstmalig in **Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 39** berichtet. Vgl. **ebd. 1872, 1559.**

Siehe auch Apparat und Verfahren zur Weißblechentzinnung mit Chlorgas nach **Seely** in **D. Ind.-Ztg. 1874, 325.**

Einzelheiten über die Weißblechentzinnung mit Chlor und die Reinigung des Zinnchlorids bringt **A. Sperry** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1156.**

Nach **D. R. P. 32 517** wurden die Weißblechabfälle über dem Siedepunkt des Zinnchlorides zu dessen sofortiger Entfernung mit verdünntem Chlorgas behandelt, so daß die Bildung von Eisenchlorür vermieden wurde. Die Zinnchloriddämpfe wurden dann durch Dampf niedergeschlagen oder in Zinnchloridlösungen mittlerer Konzentration aufgefangen.

Nach einer Modifikation dieses Entzinnungsverfahrens läßt man das Chlor auf die Weißblechpreßpakete unter wechselndem, insbesondere aber unter *steigendem Druck* zur Einwirkung gelangen und entfernt die Reste des entstandenen Zinnchlorides und des unverbrauchten Chlors durch Druckwechsel unter Zuhilfenahme inerter Gase. **(D. R. P. 176 456.)**

Über ein Chlorierungsverfahren für Weißblechabfälle in geschlossenem Gefäß, gekennzeichnet durch kräftige Bewegung des *verdünnten* oder *unverdünnten* Chlors im Apparat zur Erzielung gleichmäßiger Temperaturen im Innern des Behälters, siehe **D. R. P. 188 018.**

Vgl. *Entzinnung von Weißblechabfällen* durch Behandlung mit einem Chlorluftgemisch nach **D. R. P. 287 415.**

Bei einem Verfahren zum *Entzinnen von Weißblech* durch Chlorierung, wird das Weißblechgut in Paketen während der Chlorierung, die bei abwechselnd erwärmtem und ge-

kühltem Material geschieht, geschleudert. Völlige Trockenheit der Abfälle und des Chlors sind Bedingung. Die nähere Beschreibung des Verfahrens an Hand vieler Zeichnungen ist in neun Ausführungsarten der umfangreichen Patentschrift niedergelegt. **(D. R. P. 246 068.)**

Um bei der Weißblechentzinnung nach dem Chlorierungsverfahren schwer rostende Eisenbleche zu erhalten, befreit man sie vor der Waschung zum Zwecke der Entfernung etwa entstandenen Eisenchlorides völlig von dem überschüssigen Chlor und dem gebildeten Zinnchlorid, wäscht dann und läßt eine Nachwaschung mit Alkalilauge in einem vorher evakuierten Behälter folgen. Vor dem ersten Waschprozeß muß für völlige Abwesenheit von Wasser Sorge getragen werden. **(D. R. P. 176 457.)**

Über Herstellung von wasserfreiem Chlor zur Weißblechentzinnung aus feuchten verdünnten Gasen nach dem Kälteverfahren und die Art der Entzinnungsarbeit, die Zurichtung der Abfälle, die Abscheidung von Zinntetrachlorid und Eisenchlorid, die Zubereitung des erzeugten Chlorides für den Handel und seine Handhabung siehe **E. A. Sperry, J. Ind. Eng. Chem. 1909, 511.**

Zur Fernhaltung bzw. Beseitigung aller Feuchtigkeit beim Entzinnen von Weißblech mit Chlor arbeitet man mit einem trockenen, kalten Chlorluftgemisch, das unmittelbar aus flüssigem Chlor und flüssiger Luft durch Verdampfen erzeugt wird. Das Verfahren ermöglicht durch Droßlung des einen oder anderen Dampfes das Innehalten der Reaktionstemperatur, so daß das Anbrennen des Entzinnungsgutes (Bildung von Eisenchlorid) und die Entstehung wilden Zinnchlorides vermieden wird. **(D. R. P. 273 709.)**

Um bei der Weißblechentzinnung das vorhandene große Störungen verursachende Wasser unschädlich zu machen, leitet man in das, das Metall enthaltende Reaktionsgefäß außer dem Chlor mäßig überschüssiges Schwefligsäuregas oder Säurechloride (Thionylchlorid $SOCl_2$) als Dampf ein und bindet so entsprechend der Gleichung



$$SO_2 + 2\,Cl + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl$$

das vorhandene Wasser. Man erhält dann auch wasserfreies Zinntetrachlorid und nicht jene aus ihm auch mit wenig Wasser entstehende weiße Krystallmasse, die sich auf dem noch zu entzinnenden Material absetzt und die weitere Entzinnung unmöglich macht. **(D. R. P. 278 763.)**

Zur Entzinnung von Weißblechabfällen und zur gleichzeitigen Entfettung der Abfälle arbeitet man mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachloräthan. Die bei der Chlorierung sich bildenden Zinnsalze werden, ohne sich selbst zu verändern, aufgelöst und das Eisen wird nicht angegriffen. Aus der Zinnlösung gewinnt man das Metall durch Elektrolyse und leitet das abgehende Chlor in den Betrieb zurück oder man verdampft das Lösungsmittel oder fällt die Zinnsalze mit Wasser. **(D. R. P. 228 952.)**

Vgl. auch die Mitteilungen von **A. Michael** und **A. Murphy** über die Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid und der Lösung von Chlor in ihm auf Metallchloride in **Am. Chem. J. 44, 365.**

Zur Entzinnung von Weißblechabfällen ersetzt man die schon verwendeten Flüssigkeiten wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachloräthan zusammen mit Chlor durch Sulfurylchlorid, wodurch die Reaktion rascher verläuft und weiter der Vorteil resultiert, daß die an den Abfällen haftende Feuchtigkeit nicht stört. **(D. R. P. 247 967.)**

Nach **A. P. 1 358 136** behandelt man die Weißblechabfälle mit so stark verdünntem, wasserfreiem Chlor, daß das Eisen unangegriffen bleibt und doch der größte Teil des Zinns entfernt wird. Dann behandelt man mit konzentriertem Chlor, um die Entzinnung zu beenden.

Bei Entzinnung von Weißblechabfällen mit Verwendung von unverdünntem Chlor sorgt man dafür, daß der gebildete Zinntetrachloriddampf sofort nach seiner Bildung durch Absaugen oder starke Kondensation ununterbrochen möglichst schnell entfernt wird, wodurch man erreicht, daß die Chlorierung mit unverdünntem Chlor bei Temperaturen bis zu 300° evtl. unter Druck ausgeführt werden kann, ohne daß das Eisen angegriffen wird. Das Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß dieser Eisenangriff nicht durch das Chlor, sondern durch das Zinntetrachlorid bewirkt wird. **(D. R. P. 309 277.)**

Zur Wiedergewinnung und Reinigung des unverbrauchten Chlors kann man sich eines Verfahrens der Abscheidung des Chlors aus chlorhaltigen Gasgemengen bedienen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Gas durch flüssige wasser- und wasserstoffreie anorganische Chloride oder Oxychloride leitet, z. B. durch das direkt bei der Weißblechentzinnung erhaltene wasserfreie Zinntetrachlorid. **(D. R. P. 206 104.)**

305. Chlorverbindungen des Zinns.

Deutschl. Zinnsalze 1/2 1914 E.: 902; A.: 14 955 dz.

Zinnsalze werden in der Färberei und Kattundruckerei als Beizmittel benutzt, so z. B. das Zinnchlorür oder Zinnsalz: $SnCl_2$, das Doppelsalz des Zinnchlorids mit Ammoniak: $SnCl_4$ $2\,NH_4Cl$, Pinksalz genannt, das meist aus Weißblechabfällen dargestellt wird, und das Natriumstannat: Na_2SnO_3 oder Präpariersalz, aus Zinnstein gewonnen durch Schmelzen mit Natron.

Die fabrikatorische Herstellung von Zinnsalz und zinnsaurem Natron ist nebst der zugehörigen Apparatur in **Chem.-Ztg. 1885, 869** beschrieben.

Zur Herstellung von Zinnchlorid löst man das z. B. bei der Weißblechentzinnung erhaltene Zinnoxydhydrat (vgl. **D. R. P. 30 254**) in stark überschüssiger Salzsäure, kocht bis zur Verflüch-

tigung des Überschusses, mischt die unreine Lauge mit 10% Magnesiumchlorid, 5% Magnesia usta und 20—40% Sand und destilliert aus der brikettierten Masse im überhitzten Wasserdampfstrom das Zinnchlorid ab. Nach einem anderen Verfahren destilliert man direkt ein Gemenge von Zinnoxyd und Magnesium- oder Calciumchlorid. **(D. R. P. 33 925 und 31 550.)**

Die Zinnchlorürlaugen der Weißblechentzinnung können auch mit Salzsäure in Chloridlösungen übergeführt werden. Ebenso kann man salzsaure Lösungen der Zinnaschen, Zinnkrätzen und die zinnhaltigen Abgänge der Färbereien auf Zinnchlorid verarbeiten, dessen Lösung man sodann möglichst weitgehend konzentriert, um das Salz schließlich überzudestillieren. Man arbeitet dabei im Salzsäurestrom, um die Bildung unlöslichen, nicht destillierbaren Zinnoxychlorides zu vermeiden, und im Vakuum, um den Siedepunkt herabzusetzen. **(D. R. P. 85 567.)**

Zur Herstellung von wasserfreiem Zinnchlorid aus natürlichem Zinnoxyd oder aus der Zinnpaste der Seidenfärbereien behandelt man das innige Gemenge des Materiales mit Kohle bei 250—350° mit dem trockenen Gemisch gleicher Teile Chlor und Kohlenoxyd. Man erhält so ein von fremden Bestandteilen freies Produkt, das nur wenig Chlor enthält; das Chlor kann durch Zusatz von etwas Zinnchlorür oder durch Destillation, die bei wasserfreiem Zinnchlorid einfach ist, entfernt werden. **(D. R. P. 222 838.)**

Zur Gewinnung konzentrierter calciumchloridfreier Zinnchloridlösungen bringt man granuliertes Zinn mit der Lösung von Zinnchlorid (Zinn vierwertig) das dabei zur zweiwertigen Form reduziert wird und seine zinnlösende Kraft verliert, in Wechselwirkung. Durch Chlor wird dann der vierwertige Zustand wiederhergestellt; man wiederholt diese Operation im Kreislauf bis zur gewünschten Konzentration. Nach einem anderen Verfahren wandelt man die so erhaltene Zinnchloridlösung von mindestens 1,8 spez. Gewicht mit metallischem Zinn in Zinnchlorür um, das sich in sehr reinen Krystallen ausscheidet. Schließlich kann man die Reaktion nach dem dritten Patent dadurch beschleunigen und gleichzeitig dadurch die Bildung von Oxychloriden verhindern, daß man das Chlorgas bis zu 95—96% mit Luft mischt, Dampf einleitet und so Chlorwasserstoffsäure erhält, die die lösende Wirkung des Zinnchlorides befördert. **(A. P. 810 454—456 und 810 897.)** Den Luftstrom, der 4—5% Chlor und etwas Salzsäure enthält, erzeugt man in einer elektrischen Zelle durch Zerlegung von Kochsalzlösung mit einer Bleikathode und einer Kohlenanode, während gleichzeitig Luft angeblasen wird, die das gebildete Chlor und die Salzsäure mit sich führt. Die zugehörigen Apparate sind in **Z. f. chem. Apparatenk. 1906, 560** beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zinn-Chlorverbindungen durch abwechselnde Behandlung einer Zinnlösung mit metallischem Zinn und mit Luft verdünntem Chlor allein oder im Gemenge mit Salzsäuregas unter Kühlung, zwecks Vermeidung der Bildung von **Metazinnverbindungen**, sind in **D. R. P. 184 494** beschrieben.

Zur Trennung von wasserfreiem Zinnchlorid und Zinnchlorhydrat bedient man sich einer besonderen Vorrichtung, die es gestattet, das auf dem höchstens 80° warmen, flüssigen Zinnchlorid schwimmende oder am Boden befindliche, nie aber in der Flüssigkeit verteilte Zinnchloridhydrat abzuziehen. **(D. R. P. 234 176.)**

Zur Aufarbeitung des bei der Weißblechentzinnung erhaltenen Zinntetrachlorides oder auch zur Gewinnung des Titans aus seinem Tetrachlorid erhitzt man die Chloride im Gemisch mit strömendem Wasserstoff evtl. unter Druck in besonders konstruiertem Apparat. **(D. R. P. 281 094.)**

Die Gewinnung von Zinnchlorür aus Zinnchlorid oder von Arsen aus $AsCl_3$, überhaupt die Reduktion flüchtiger Chloride mit Wasserstoff in der umgekehrten Flamme ist in **D. R. P. 261 922** beschrieben.

Zur Gewinnung der nach Anmeldung **B. 61 383** aus Chlor und Luft mit Zinndioxyd und Kohle bei erhöhter Temperatur neben Zinnchlorid entstehenden gasförmigen Zinnverbindung als Hauptprodukt, erhöht man die Temperatur des festen Gemenges auf 350—450° und leitet dann das Gemisch von 4—5 Vol.-Tl. Chlor und 1 Vol.-Tl. Sauerstoff oder von 2 Vol.-Tl. Chlor und 1 Vol.-Tl. Luft über. Die Verbindung wird durch Wasser, rascher durch verdünnte Alkalien unter Abscheidung von Zinnoxyden zersetzt und verbrennt, angezündet, unter Bildung eines weißen Rauches von Zinnoxyd. **(D. R. P. Anm. B. 64 285, Kl. 12 n.)**

Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Regenerierung von Zinnchloridlösungen unter gleichzeitiger Ableitung des abgeschiedenen Chlors, sind in **D. R. P. 302 040** beschrieben.

306. Alkalisch-elektrolytische Zinnabscheidung.

Die elektrolytische Raffination des Zinns ist zwar wegen des geringen Gehaltes des Rohzinns an Edelmetallen wenig rentabel, wird jedoch zur Gewinnung eines Metalles von 99,9% Reingehalt ausgeführt. Man verwendet Rohzinnanoden mit mindestens 90% Zinngehalt und Kathoden aus reinem Zinn oder verzinntem Blech mit 10% Schwefelnatriumlösung, die 1% Schwefel gelöst enthält, als Elektrolyt, arbeitet bei 90° und mit einer Spannung nicht über 0,2 Volt so daß sich an der Anode Schwefel abscheidet und im Elektrolyten lösliches Schwefelzinn entsteht, und das an der Kathode gebildete Natrium mit jenem unter Bildung von Natriumsulfid und Zinn reagiert, das sich dann an der Kathode in fester Form niederschlägt. Der die Fremdmetalle als Sulfide enthaltende Anodenschlamm wird wie üblich aufgearbeitet. **(O. Steiner, Österr. Chem.-Ztg. 1907, 207.)**

Die Zinnabscheidung erfolgt krystallinisch bei großen Stromdichten, dicht im bewegten hochkonzentrierten Bad, mit kleiner Stromdichte und schwammig in Lösungen, die Kationen enthalten. **(W. Pfannhauser, Z. f. Elektrochem. 8, 41.)**

Die elektrolytische Darstellung von schwammigem Zinn beschreibt **D. Tommasi** in **Z. f. Elektrochem. 1906, 145.**

Zur elektrolytischen Reinigung von Rohzinn arbeitet man in schwefelalkalischer Lösung als Elektrolyten und Zinnkathoden mit einer Spannung unter 0,2 Volt in einem heizbaren Eisengefäß. Als Anodenmaterial dient 87—93proz. Zinn, das neben viel Antimon geringe Mengen anderer Metalle enthält; man heizt den Elektrolyten auf etwa 90° und erhält bei der genannten Spannung und einer Dichte von $^1/_2$ Amp. auf 1 qdm Elektrodenfläche und 1,5 cm Elektrodenabstand auf den Kathoden 99,9proz. Zinn. Nach etwa 14 Tagen ununterbrochener Elektrolyse schmilzt man die Kathoden ein, kratzt von den Anoden den Schlamm ab und verarbeitet ihn auf die Fremdmetalle, während die Anodenrückstände mit dem Rohzinn verschmolzen werden. Vor jeder Neubeschickung mit frischen Anoden setzt man der 10proz. Schwefelnatriumlösung 1% Schwefelblumen zu. **(D. R. P. 193 528.)** Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich in **Elektrochem. Metallurg. Ing. 1907, 309.**

Zur elektrolytischen Gewinnung reiner und dichter Zinniederschläge elektrolysiert man eine mit Schwefelalkali versetzte Stannatlösung oder eine alkalische Zinnsulfosalzlösung bei mehr als 70° und vermeidet so die Abscheidung des Zinns als loses schwarzes Pulver, die Ausscheidung von Schwefel an der Anode und spart schließlich an Anodenmaterial. **(D. R. P. 198 289.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Zinn als fest zusammenhängender anhaftender Niederschlag elektrolysiert man die wie üblich hergestellte und mit Natriumsulfid unter Vermeidung eines als Sulfid in Lösung verbleibenden Überschusses gereinigte Natriumstannatlösung bei mindestens 80° und einer Stromdichte von 300—400 Amp. pro qm Anodenfläche. Die Anoden müssen unlöslich sein und der in lebhaftem Umlauf befindliche Elektrolyt muß dauernd auf einem hinreichend hohen Gehalt an Natriumstannat erhalten bleiben. Der graue, an der Kathode fest haftende Zinniederschlag ist an Dichte den elektrolytischen Kupferniederschlägen vergleichbar. **(D. R. P. 203 519.)**

Die elektrolytische Entzinnung von Weißblechabfällen in Natronlauge als Elektrolyt ist in **E. P. 2119/1884** beschrieben.

Auch ein Bad, bestehend aus 7 Tl. Wasser, 3 Tl. Ätzalkali und 1 Tl. Salpeter, eignet sich als Elektrolyt zur Weißblechentzinnung. **(Dingl. Journ. 231, 284.)**

Über Gewinnung des Zinns durch elektrolytische Zerlegung einer nach **[303]** gewonnenen Natriumstannatlösung siehe **D. R. P. 48 682.**

Die Elektrolysierung der Abfälle in 10proz. Natronlauge bei 70° in eisernen, als Kathode dienenden Gefäßen und die Aufarbeitung des an der Kathode abgeschiedenen schwammigen oder kompakten Metalles, wie auch die Regeneration der Lauge beschreibt **H. Mennicke** in **Z. f. Elektrochem. 8, 315, 357 u. 381.**

Zur Weißblechentzinnung elektrolysiert man die Abfälle als Anoden in Ätzalkali als Elektrolyten, wobei sich an der Kathode über 90% des Zinns abscheiden, während der Rest sich im Bade als zinnsaures Alkali anreichert. Um nun zu verhindern, daß ein Mangel an Ätzalkali eintritt und das an der Anode entstehende Zinnoxyd nicht mehr in Lösung geht, da sie sich mit dem Oxyd bedeckt, zieht man rechtzeitig einen Teil des Elektrolyten ab, entfernt aus ihm chemisch das Zinnoxyd und verwendet die kaustische Lauge dann aufs neue. **(D. R. P. 84 776.)**

Zur elektrolytischen Zinnraffination leitet man den Strom nach **A. P. 1 397 222** durch einen 6% Zinn enthaltenden Elektrolyten aus Kieselfluorwasserstoffsäure und Kresol unter Verwendung einer Zinnanode.

307. Elektrolytische Zinnabscheidung in saurer (neutraler) Lösung.

Über Weißblechentzinnung auf elektrolytischem Wege mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt, Kupferkathoden und den Abfällen als Anoden, siehe das Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 173.**

Ein Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weißblechabfällen als Anode in einer Salzlösung nach Art eines galvanischen Elementes mit Kohlekathoden und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie ist in **D. R. P. 142 433** beschrieben.

Bei der elektrolytischen Ausfällung von Zinn löst man das saure Zinnsulfat in seinem 10—20-fachen Gewicht Wasser, versetzt die Lösung kochend mit soviel Salmiak, bis der Niederschlag gelöst und das Bad klar ist, filtriert und elektrolysiert: In diesem klaren Bade, das dem elektrischen Strom geringen Widerstand entgegensetzt, erfolgt auch mit schwachem Strom regelmäßige Abscheidung des Zinns. Weißblechabfälle werden direkt in einem Korbe aus Holz oder Kupferdraht als Anode in das Bad eingesenkt bzw. man löst metallisches Zinn in heißer, konzentrierter Schwefelsäure und verwendet die erhaltene weißgraue, amorphe Masse zusammen mit der Schwefelsäure, da sich bei ihrer Entfernung, und wenn man die Masse waschen und trocknen wollte, Zinnbisulfid bilden würde, das im Wasser unlöslich und daher für elektrolytische Arbeiten ungeeignet ist. **(D. R. P. 118 358.)**

Zur elektrolytischen Weißblechentzinnung bzw. zur Reinigung des Rohzinns bringt man das Zinn aus dem Rohmaterial außerhalb des Stromkreises mit Hilfe von Stanniverbindungen

(z. B. Zinnchlorid) in Lösung und elektrolysiert diese Lösung mit unlöslichen Anoden in kontinuierlichem Betriebe dergestalt, daß der die Bäder durchfließende Elektrolyt aus dem letzten Bade auf das Rohmaterial zurückgeleitet wird, sich daselbst sättigt und von neuem in den Kreislauf eintritt. **(D. R. P. 126 949.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von chemisch reinem und dichtem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle ist dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens 50° warme, sich ständig regenerierende neutrale Elektrolyt neben Zinnchlorid auch Salmiak und andere Ammoniumsalze (besonders organischer Säuren) enthält, die unter Entwicklung von Kohlensäure zerfallen. Die Konstruktion des zur Ausführung des Verfahrens dienenden filterähnlich wirkenden Diaphragmas ist in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 152 989.)**

Zur Wiedergewinnung von Zinn aus Legierungen, plattierten Waren oder Abfällen elektrolysiert man das Material als Anode in einem Bade ohne Diaphragmen, wobei der Elektrolyt, eine saure, Salmiak und Ammonsulfat enthaltende Lösung von Stannochlorid, zwecks Konstanterhaltung seines Zinngehaltes durch den Anodenraum eines Verstärkungsbades mit Diaphragmen zirkuliert, indem von den Abfällen, die als Anode dienen, Zinn gelöst wird, während sich im zinnfreien Kathodenraum Wasserstoff entwickelt. Man erhält so bei Einhaltung einer bestimmten Stromdichte dauernd einen schwammfreien Niederschlag. **(D. R. P. 245 682.)**

Zur Entzinnung von Weißblech auf elektrolytischem Wege verwendet man Anoden aus dem zu verarbeitendem Gute, Kathoden aus dünnen Kupferstreifen, deren wirksame Fläche etwa 2% jener der Anoden beträgt, und einen Elektrolyten, der 1% Chlormagnesium, 1% Borsäure und eine konzentrierte wässerige Lösung von Zinnchlorür enthält, die man bis zur vollständigen Lösung des in ihr sich etwa bildenden Hydratniederschlages mit Schwefelsäure (etwa 10 %) versetzt. Der Elektrolyt wird schließlich bis auf ein spez. Gewicht von 20° Bé mit Wasser verdünnt, ständig über Zinnabfälle geführt und dadurch mit Zinn gesättigt. Man vermag so in der Ampèrestunde 2,22 g chemisch reines Zinn abzuscheiden. **(D. R. P. 277 517.)**

Zur elektrolytischen Wiedergewinnung oder Abscheidung von Zinn elektrolysiert man mit dem Zinnerz oder den Abfällen als Anode in einer Lösung, die im Liter 50 g Zinnsalz, gelöst in 10% Phosphorsäure, enthält. **(A. P. 1 202 149.)**

Zur elektrolytischen Abscheidung von Zinn und zu seiner Rückgewinnung aus Weißblechabfällen elektrolysiert man eine konzentrierte, mit Pinksalz ($SnCl_4 \cdot 2\,NH_4Cl$) gesättigte Lösung von neutralem, oxalsaurem Ammonium unter Beigabe von Eichenrindengerbsäure, weiter unter Zusatz von Natriumbiphosphat (zur Erhaltung größerer Badkonstanz), ferner unter weiterer Beigabe von Natriumsiliciumfluorid, das evtl. im Elektrolyten aus Borax und der entsprechenden Menge von Kieselfluorwasserstoffsäure gebildet wird, wobei letztere auch durch eine andere freie anorganische Säure, ausgenommen Salpetersäure, ergänzt bzw. ersetzt werden kann. Gegenüber den gebräuchlichen Bädern besitzt das vorliegende den Vorteil, nicht alkalisch und bei gewöhnlicher Temperatur wirksam zu sein, wodurch die Erzielung einer größeren Stromdichte ermöglicht wird. **(D. R. P. 244 567.)**

Zur elektrolytischen Zinnraffination arbeitet man in einer mit 0,1% Schwefelsäure versetzten 20proz. Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Zinnanoden und Metallkathoden in porösen Zellen. Das Zinn löst sich von der Anode ab, wobei der Schwefelsäurezusatz verhindert, daß Blei in Lösung geht. Dieses scheidet sich ebenso wie Gold und Silber im Anodenschlamm aus. **(A. P. 1 157 830.)**

Zur Auflockerung bzw. Entfernung der bei der elektrolytischen Metallraffination auf der Anode entstehenden Fremdmetallschicht setzt man dem Elektrolyten z. B. der Zinnsulfatlösung, die viel Blei oder Kupfer enthält, geringe Mengen Kiesel- oder Borfluorwasserstoffsäure, Äthylschwefelsäure, Perchlorsäure oder andere Säuren oder deren Salze zu, deren Anionen die in der Anode befindlichen Fremdmetalle vorübergehend zur Lösung zu bringen vermögen. **(D. R. P. 317 146.)**

Der beste Elektrolyt für die Zinnraffination bietet sich im siliciumfluorwasserstoffsaurem Zinn, dem man freie Flußsäure bis zu 60% oder freie Siliciumfluorwasserstoffsäure zusetzen kann. Fügt man auf 500 ccm Zinnfluorsilicatlösung, enthaltend 5 g $SnSiF_6$, und 7,5 g H_2SiF_6 in 100 ccm, 1 g Alaun zu, so wird das Zinn in bester Form niedergeschlagen, ebenso wirkt auch der Zusatz von Pepton günstig auf den Niederschlag ein, während Gelatine, Chinolin, Nelkenöl und Borsäure, letztere nur bei einer Verdünnung von 1 : 1000, den Zinniederschlag aus Zinnfluorsilicatlösung verbessern. **(E. F. Kern, Zentralbl. 1919, IV, 910.)**

Bei der elektrolytischen Zinnraffination erzielte **F. F. Kern** die besten Resultate mit einer Zinnsulfatlösung, die im Liter 60 g Zinn und 70 g H_2SO_4 enthielt. Es folgten dann mit abnehmender Eignung Bäder aus Zinn-Naphthalinsulfonat, Zinn-Natriumchlorid und Zinn-Fluorborat. Glatte Niederschläge werden jedoch nur erhalten, wenn man den Sulfat- oder Fluorboratlösungen etwa 0,1% Pepton oder Gelatine zusetzt. **(Chem.-Ztg. 1921, 8.)**

Bei der Raffination zinnhaltiger Legierungen setzt man dem Elektrolyten zur Verhinderung der Bildung von gallertiger Zinnsäure an der Anode Kolloide wie Tannin, Indigo, Alizarin oder Salep und zugleich zur Unterstützung ihrer Wirkung Phosphorsäure oder andere hochbasische Säuren zu und bläst während der Elektrolyse Luft ein, um die Oxydulverbindungen des Elektrolyten in Oxydverbindungen überzuführen. **(D. R. P. 319 384.)**

Zur elektrolytischen Entzinnung von Weißblech wählt man als Elektrolyt eine Lösung von Aluminiumchlorid in Wasser und verfährt, wenn nur eine Seite doppelseitig verzinnten

Weißbleches entzinnt werden soll, in der Weise, daß man die beiden Bleche aufeinandergelegt als Anode in dem 3proz. Chloridbad 2 Kathoden gegenüberstellt. **(D.R.P. 326 048.)**

308. Zinnlegierungen. Allgemeines. Britannia-, Babbitmetall.

Über die Verwendung von Zinnbleilegierungen im Haushalt und Verkehr, siehe die ausführlichen Angaben von **Knapp** in **Dingl. Journ. 220, 446.**

Eine Studie über die Einwirkung des Essigs auf zahlreiche Zinn-Bleilegierungen von **R. Weber** findet sich in **Dingl. Journ. 232, 153** u. **264.**

Zinn und Blei sind in jedem Verhältnis legierbar und die erhaltenen Legierungen lassen sich sehr gut walzen. Am dehnungsfestesten ist die Legierung mit 72,5% Zinn und 27,5% Blei, am biegsamsten jene mit 40% Zinn und 60% Blei, dem Zusammendrücken widersteht am besten eine Schmelze von 71% Zinn und 29% Blei. Die Legierung von 95% Blei und 5% Zinn ist die dichteste, zwischen 34—15% Zinn und 66—85% Blei sind die Legierungen plastisch, zwischen 15% Zinn und 85% Blei und 30% Zinn und 70% Blei sind die Schmelzen inhomogen. Den gelblichsten Ton besitzt die Legierung aus 44% Zinn und 55% Blei, gleiche Mengen der beiden Metalle geben noch das Zinngeschrei. **[297]** (**E.S. Sperry,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 381.**)

Unter den Legierungen des Cadmiums und Zinns, die durch Zusammenschmelzen mit Zinkchlorid als Flußmittel gewonnen werden, sind die härtesten jene, die 60, 50 und 40% Cadmium enthalten, wobei die Kombination 60% Cadmium und 40% Zinn zugleich die weißeste Legierung ist. Die Produkte, deren härteste Vertreter in dieser Eigenschaft dem Britannia- oder Babbittmetall gleichen, lassen sich leicht zu Blechen walzen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 73.**)

Das Material der schmelzbaren Sicherheitszinnzapfen für Dampfkessel soll mindestens 99,7% Reinzinn und nicht mehr als je 0,1% Blei oder Zink enthalten, die genügen, um die in eine Umhüllung aus Kupfer-Zinnbronze zu gießenden Zapfen leicht bearbeitbar zu machen. Das Schmelzen des Zinnes soll in eigens dazu bestimmten und zu anderen Zwecken nicht verwendeten Gefäßen vollzogen werden. (**L. J. Gurevich** und **J. S. Hromatko, Zentralbl. 1920, II, 11.**) Nach anderen Angaben sollen jedoch die in die Sicherheitsventile der Dampfkessel zur Vermeidung der Überhitzung eingebauten Zinnpfropfen aus reinstem Zinn bestehen, da blei- oder zinkhaltiges Material die Bildung von Zinndioxyd begünstigt, das erst bei 1600° schmilzt und so die Ursache für Versager bildet, da die Zinnpfropfen dann nicht zur Zeit herausschmelzen können. (**G. K. Burgeß** und **P. D. Merica, Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 227.**)

Nach einer Notiz der **Chem.-Ztg. 1922, 620** neigen Zinnfolien, die auch nur 0,25% Aluminium enthalten, zum Brüchigwerden und zerbrechen dann bei der geringsten Biegung. Schmilzt man solches Zinn um, so läßt sich der Mißstand beheben, da das Aluminium sich während des Schmelzens oxydiert und als graues Pulver in die Schlacke geht. Bleizusatz verhindert das Brüchigwerden nicht, Kupferzusatz nur, wenn mindestens 2% beigegeben werden.

Eine Tabelle über die Zusammensetzung der wichtigsten Britannialegierungen findet sich in dem Buche von A. Krupp (Wien u. Leipzig 1909), S. 286.

Über das Britanniametall, dessen Zusammensetzung und ausgedehnte Verarbeitung teils zu Gußgegenständen, teils in Blechform zu den mannigfachsten Luxusgegenständen, siehe die ersten Angaben in **Dingl. Journ. 123, 267.** Man erhält es durch Zusammenschmelzen von 9 Tl. Zinn und 1 Tl. Antimon. Die Farbe der Legierung ist der des Platins ähnlich, es ist härter als Zinn, spez. Gewicht etwa 7,3, nimmt durch Polieren einen schönen Glanz an, seine Festigkeit in Drahtform ist ungefähr gleich der des Zinns; hinsichtlich seines Verhaltens zu schwachen Säuren (Mischungen aus gleichen Teilen Wasser und Essig) verhält es sich ähnlich dem Zinn; es wird mit Zinnlot gelötet. Die aus Britanniametall gefertigten Gegenstände können galvanisch versilbert (Chinasilber), vergoldet und bronziert werden.

Das Ashberrium, eine Ersatzlegierung für Britanniametall, bestand nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 696** aus 80 Tl. Zinn, 14 Tl. Antimon, 2 Tl. Kupfer, 2 Tl. Nickel, 1 Tl. Aluminium und 1 Tl. Zink. Für billige Gegenstände wurde noch eine größere oder geringere Menge Blei hinzugesetzt. Eine Britanniametallegierung erhielt man ferner durch Zusammenschmelzen von 2 Tl. Kupfer, 6 Tl. Zink, 21 Tl. Antimon und 175 Tl. Zinn. Vgl. **Ashberry, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1870, 87.**

Nach Silliman, D. Ind.-Ztg. 1876, 178 erhalten Britanniametall (90 Tl. Zinn und 10 Tl. Antimon) und ähnliche Legierungen einen hellen metallischen Klang, wenn man die Gegenstände in einem Öl- oder Paraffinbade höherer Temperatur aussetzt. Nach den näheren Angaben des Erfinders in Dingl. Journ. 225, 268 verwendet man ein auf etwa 260° heizbares Paraffin- oder Ölbad, in das man das zinnhaltige, klingend zu machende Britannia- oder Weißmetall bei etwa 220° einbringt, und nun langsam auf etwa 230°, d. i. dicht unter den Schmelzpunkt des Metalles erhitzt. Nach 15—30 Sekunden werden die Gegenstände aus dem Bade herausgenommen und schnell oder langsam abgekühlt. Die Art des Abkühlens hat jedenfalls keinen Einfluß auf den Klang der etwas in der Dichtigkeit zurückgegangenen aber härter gewordenen Gegenstände.

Den Glasglocken ähnlich klingende Handglocken lassen sich nach **Kästner** aus nachstehenden Legierungen herstellen: 800 Tl. Zinn, 17 Tl. Kupfer und 5 Tl. Wismut oder aus 7 Tl. Zinn und 1 Tl. Antimon oder aus 19 Tl. Zinn, 1 Tl. Kupfer und etwas Antimon. (**Polyt. Zentrh. 1859, 31.**)

Unter den Babbittmetallegierungen unterscheidet man echte Babbitts mit vorherrschendem Zinngehalt, Antifriktionsmetalle, bei denen das Blei vorherrscht, und Weißmessing

mit überwiegendem Zinkgehalt. Man verschmilzt z. B. zur Gewinnung von hartem, echtem Babbitt 44 Tl. Zinn, 2 Tl. Antimon und 4 Tl. Kupfer; normales echtes Babbitt enthält 45 Tl. Zinn, 3,5 Tl. Antimon und 1,5 Tl. Kupfer. Zwischen einem normalen bleifreiem Babbitt hergestellt aus mit 42 Tl. Zinn, 3 Tl. Antimon, 1,5 Tl. Kupfer und 3,5 Tl. 20proz. Antimonchlorid und einem normalen Antifriktionsmetall mit 40 Tl. Blei, 7,5 Tl. Antimon und 2,5 Tl. Zinn steht eine Legierung aus 25 Tl. Blei, 20 Tl. Zinn und 5 Tl. Antimon, die sich für die verschiedensten Verwendungszwecke glänzend bewährt hat. Die auf den Markt kommenden Babbittmetalle ließen sich überhaupt der Zahl nach wesentlich beschränken, da die genannten Legierungen allen gebräuchlichen Anforderungen Genüge tun; durch den Zusatz von Wismut werden sie wesentlich verbessert, doch steht der Anwendung dieses Metalles sein hoher Preis entgegen. **(E. S. Sperry,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 146.)**

Ein Babbittmetall, bestehend z. B. aus 92,6% Zinn, 3,7% Antimon und 3,7% Kupfer, unterscheidet sich vom Weißmessing, das aus 68% Zinn, 30% Zink und 2% Kupfer besteht, dadurch, daß dieses mit einem Tropfen starker Salpetersäure kaum gefärbt wird, während der eintrocknende Säurestand auf dem Babbittmetall einen sehr dunklen Ring hinterläßt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 174.)**

Ein Babbittmetall für Automobilbauzwecke besteht z. B. aus 84% Zinn, 9% Antimon, 7% Kupfer; White - Brass aus: 30% Zink, 6% Kupfer, 65% Zinn usw. Weitere Angaben über die Zusammensetzung einer größeren Zahl von Automobillegierungen finden sich in **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 360.**

309. Andere vorwiegend Zinn enthaltende Lagermetall- usw. -legierungen. Phosphorzinn und Zinnamalgam.

Ein Weißmetall, das sich nach **Techn. Rundsch. 1911, 34** unter den schwierigsten Verhältnissen als Lagermetall bewährt hat, besteht aus einer Schmelze von 9,5 Tl. Kupfer, 59 Tl. reinem Zinn und 13 Tl. Antimon. Man gießt in Blöcke oder Platten, die man in erkaltetem Zustande zerkleinert und zu 27 Tl. mit 29,5 Tl. reinem Zinn legiert.

Über weiße Zapfenlagermetalle, bestehend aus Zinn, Antimon, Kupfer siehe **Dingl. Journ. 130, 39.** Die Legierungen z. B. 24 Tl. Zinn, 2 Tl. Antimon, 1 Tl. Kupfer; 16 Tl. Zinn, 3 Tl. Antimon, 1 Tl. Kupfer; 13 Tl. Zinn, 2 Tl. Antimon, 1 Tl. Kupfer oder 73 Tl. Zinn, 18 Tl. Antimon, 8—9 Tl. Kupfer sind um so härter, je mehr sie Antimon und Kupfer enthalten. Eine Probe von englischem Lagerfutter-Metall bestand aus: 71,1 Tl. Zinn, 6,85 Tl. Antimon, 22,4 Tl. Kupfer.

Vgl. auch die Herstellung der Lagermetallegierungen aus 50 Tl. Kupfer, 14 Tl. Zink, 3 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei, bzw. aus 5 Tl. Kupfer, 85 Tl. Zinn, 10 Tl. Antimon, bzw. aus 8 Tl. Zinn, 2 Tl. Antimon und 1 Tl. Kupfer nach **Dingl. Journ. 167, 395 u. 463** und **168, 74.**

Oder man verschmilzt 100 Tl. Zinn, 8 Tl. Antimon, 2 Tl. Wismut, 2 Tl. Kupfer, oder Zinn mit 17% Spießglanzmetall, oder 4 Tl. Zinn und 1 Tl. Blei. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 619.)**

Ein Lagermetall aus 83% Zinn und 6,25% chemisch reinem Wolfram ist durch einen Gehalt von etwa 10,4% Nickel gekennzeichnet. **(D. R. P. 184 476.)**

Nach Polyt. Notizbl. 1853, Nr. 5 verschmilzt man zur Herstellung einer außerordentlich glänzenden Legierung, die besonders als Christbaumschmuck und für ähnliche Verwendungszwecke dienen kann, 19 Tl. Blei und 29 Tl. Zinn und gießt die Masse in polierte Formen. Man kann auch glatt geschliffene Stücke Glas in die von der Oxydhaut gereinigte Schmelze eintauchen und erhält dann nach dem Abkühlen je nach der Form des Glases sternartige oder pyramidenförmige, stark glänzende Metallkörper.

Eine grauweiße Legierung für Zeugdruckformen besteht aus: Zinn 46,81 Tl., Blei 37,44 Tl., Wismut 15,75 Tl. **(Journ. f. prakt. Chem. 55, 192.)**

Nach Angaben in **Dingl. Journ. 186, 56** setzt sich eine Legierung, die zur Herstellung von Kattundruckwalzen dient, zusammen aus 65 Tl. Zinn, 8 Tl. Kupfer, 10 Tl. Blei und 17 Tl. Antimon.

Nach **Berg- u. hüttenm. Jahrb. Wien 1905, 393** besteht ein für viele Zwecke gut geeignetes Weißmetall aus 49,10% Zinn, 33,85% Blei, 13,60% Antimon, 3,25% Kupfer und 0,10% Eisen.

Zur Herstellung einer Legierung, deren Oberfläche poliert, krystallinische Musterungen von Art ziselierter Zeichnungen aufweist, bringt man 4—10 Tl. Arsen unter die mit Holzkohle bedeckte Oberfläche einer Schmelze von 65—76 Tl. Zinn und 20—25 Tl. Antimon und läßt die rotglühende Schmelze möglichst langsam abkühlen. **(D. R. P. 166 194.)** Die Legierung eignet sich auch zum Guß in rotglühende Formen, sie muß jedoch auch dann langsam abkühlen, wenn man den beabsichtigten Effekt zu erzielen wünscht.

Eine hämmerbare, dem Neusilber gleichende Legierung besteht nach **Polyt. Zentrh. 1858, 752** aus $^1/_2$ kg Kupfer, $2^1/_2$ kg Antimon, 10 kg Zinn und 2 g Quecksilber.

Zur Herstellung einer Verzinnungslegierung verschmilzt man Zinn mit 10% Nickel unter einer Decke von Borax und Glaspulver. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1848, 530.)**

Zur Herstellung nicht oxydierbarer Faßhähne gießt man den Körper des Hahns aus 785 Tl. Zinn, 195 Tl. Antimon und 20 Tl. Nickel, den konischen Kern, woran sich der obere Teil befindet, aus 807 Tl. Zinn, 175 Tl. Antimon, 18 Tl. Nickel, und schließlich die Hülle des konischen Kerns

aus 715 Tl. Zinn, 215 Tl. Antimon und 70 Tl. Nickel. Nachdem diese drei Güsse ausgeführt sind, kommen die Stücke auf die Drehbank. **(Dingl. Journ. 178, 242.)**

Nach **D. R. P. 49 131** vereinigt man zur Herstellung einer hygienisch einwandfreien, sehr widerstandsfähigen, nicht oxydablen, nickelfarbigen Legierung zunächst 1 kg auf 150° erwärmtes Zinn mit 0,3—0,5 kg rotglühendem Nickel. Die beiden Metalle legieren sich in diesem Zustande in etwa $^1/_2$ Stunde, dann gießt man die Legierung in 99 kg geschmolzenes Zinn.

3 Tl. Aluminium und 100 Tl. Zinn liefern eine Legierung, die härter als Zinn ist und weniger von Säuren angegriffen wird.

Zur Herstellung von Phosphorzinn und Phosphorzink verfährt man nach **D. R. P. 106 966** in ähnlicher Weise [235] wie bei der Herstellung von Phosphorkupfer **(D. R. P. 93 189)**, nur verwendet man hier statt des Kupferhammerschlags die berechneten Mengen von Zinnoxyd bzw. Zinkoxyd.

Nach **D. R. P. 126 999** verwendet man zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten Metallegierungen, die durch Zusatz von Arsen, Phosphor, Schwefel u. dgl. brüchig gemacht sind.

Zinnamalgam erhält man durch allmähliches Einrühren von Stanniol in in einem Porzellantiegel gelinde erhitztes Quecksilber. Um das Produkt gekörnt zu erhalten rührt man die Masse im Moment des Erstarrens kräftig durch. **(J. Lagutt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 560.)**

310. Zinn-(Blei-, Weißmetall-)oberflächenbehandlung. Metallisieren (Lötstellen), Färben, Lackieren.

Zur Herstellung eines Kupferbades für elektrolytische Zinnmetallisierung gibt man nach einander in eine Wanne 5 l kaltes, destilliertes Regenwasser, 100 g calciniertes Soda, 200 g schwefel saures Natron (beide in 1 l warmem Wasser aufgelöst) und 200 g saures, schwefligsaures Natron (in 1 l Wasser gelöst). Es wird so lange gerührt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, worauf man der Mischung 300 g Cyankupferkalium und 10 g Cyankalium, zusammen in $1^1/_2$ l warmem Wasser gelöst, zusetzt. Das Bad ist sofort gebrauchsfertig und setzt gut an. Es wird nunmehr erwärmt, bis die ersten Dämpfe aufsteigen, von zwei Seiten wird eine Kupferanode angeordnet, der Strom eingeschaltet und dann die weiße, metallblanke Ware eingehängt. Es kommt beim Verkupfern gewöhnlich eine Stromstärke von ca. 2 Volt in Anwendung. Die Ware bleibt $^3/_4$—1 Stunde im Bade, wird beim Herausnehmen sofort in reinem Wasser abgeschwenkt und in der Maschine mit Messingbürste und Seifenwurzelwasser gründlich gekratzt. **(Nicolaus, Elektrochem. Zeitschr. 1910, 84.)**

Um die Lötstelle mit Zinn gelöteter Messinggegenstände zu verkupfern, befeuchtet man die Stellen nach einer Notiz in **Leipz. Drechsl.-Ztg. 1911, 277** mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Wasser und berührt sie mit einem Eisendraht, wodurch sich auf der Lötstelle ein Kupferniederschlag bildet, den man durch Wiederholung des Verfahrens verstärken kann. Um dem Lot eine gelbe Farbe zu geben, bestreicht man die verkupferte Lötstelle mit einer Mischung von 1 Tl. einer gesättigten, schwefelsauren Zinkoxydlösung und 2 Tl. einer schwefelsauren Kupferoxydlösung und reibt die Stelle mit einer Zinkstange.

Zum Versilbern von Zinn wird die dekapierte Ware nach dem Waschen mit Wasser in ein warmes Kupferbad gebracht, das man sofort für einen Augenblick durch einen starken Strom in Wirksamkeit setzt, so daß Blasenbildung eintritt, worauf man wieder zurückstellt, bis die Gasentwicklung aufhört. Das verkupferte Zinn wird abgespült, mit Seifenwurzelwasser gewaschen, mit einer Messingdrahtbürste gekratzt und in einer Lösung von 2 g salpetersaurem Quecksilberoxyd und 4 g Salpetersäure in 1 l Wasser leicht verquickt, worauf die Ware nach dem Abschwenken in Wasser sofort in das Silberbad kommt. **(Techn. Rundsch. 1913, 162.)**

Zur Versilberung von Zinnlegierungen verwendet **A. Gresil, Mon. Scient. 18, 675,** als Elektrolyt eine Lösung von 50 g Silbercyanid und 150 g Cyankalium in 1 l Wasser.

Zur Vorbereitung von Antimon-, Blei- oder Zinklegierungen für die Goldplattierung behandelt man den Kunstguß nach **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1913, 55** in folgender Weise: Man überzieht die Gegenstände unter Verwendung eines möglichst schwachen Stromes in einer Kupfercyanidlösung mit einer dünnen Kupferschicht, bringt die Ware dann in ein saures Kupferbad und verstärkt die Kupferschicht während 1—1½ Stunden bis zur Erzeugung einer matten Oberfläche. Dann geht man in ein Bad von verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, spült und überzieht die Kupferoberfläche, um ein späteres Durchschimmern des roten Kupfers unter dem dünnen Goldbelag zu verhüten, mit einer dünnen Messingschicht, trägt dann das Gold auf, spült den Gegenstand, trocknet ihn und lackiert. Statt des Messingniederschlages kann als Notbehelf auch ein Silberüberzug hergestellt werden.

Die Haltbarkeit der Gold- und Silberniederschläge auf alten Zinnwaren ist direkt abhängig von der Güte des zuerst zu erzeugenden Kupferniederschlages und daher weiter von der guten Reinigung und Entfettung des Gegenstandes vor dem Galvanisieren, und schließlich von der Anwendung der richtigen Stromstärke. Letztere wird am sichersten festgestellt, wenn man zunächst so starken Strom einschaltet, daß Blasenbildung eintritt, dann aber soweit zurückreguliert bis sich diese Zeichen der Stromtätigkeit weder an der Anode noch an der Ware geltend machen. **(D. Nicolaus, Elektrochem. Zeitschr. 17, 84.)**

Im allgemeinen färbt man verzinntes Eisenblech nicht, da man einfacher zur Herstellung gefärbter eiserner Gegenstände von nicht verzinntem, also von Schwarzblech ausgeht, doch kann man nach **Techn. Rundsch. 1910, 338** immerhin für Spezialzwecke mit Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung erhalten, ebenso wie man die Weißblechoberfläche auch durch Eintauchen der Gegenstände in eine salz- oder salpetersaure Lösung von 12 Tl. essigsaurem Kupferoxyd, 3 Tl. Salmiak und 50 Tl. Essig in 500 Tl. Wasser zu färben vermag. Man spült dann gut ab und trocknet mit Sägespänen.

Schwarz zu färbende Zinnlegierungen mit etwa 80% Zinngehalt werden nach ihrer Entfettung und Reinigung zuerst nach dem Kontaktverfahren mit Zinkkontakt in einem Bade, das im Liter Wasser 10 g Kupfervitriol, 15 g Zinnchlorür und 20 g reine Salzsäure enthält, verkupfert, worauf man die Kupferschicht in einem der bekannten Schwefelbäder (1 l konzentrierte wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natron und 75 g reine Salzsäure) schwärzt. Das letztere, nur wenige Stunden haltbare Bad kann nach **Techn. Rundsch. 1912, 441** durch Zusatz von Salzsäure wieder aufgefrischt werden.

Um Zinn zu färben, hängt man nach **D. R. P. 260 304** den Gegenstand oder das Blech als Anode in einen Elektrolyten, der $3^1/_2$% Zinn und $2^1/_2$% freie Natronlauge enthält und elektrolysiert bei etwa 20° mit einer Stromdichte von 5 Amp. pro qdm während 40 Sekunden. Bei dieser Stromdichte wird die Anode passiv und irisiert dann je nach der Konzentration des Elektrolyten der Stromdichte, Temperatur usw. in prächtigen, gelben, blauen und roten Farben, die bei geeigneter Leitung des Versuches erhalten bleiben, so daß man auf diese Weise auf billigem Wege zu farbig verzierten Zinngegenständen gelangt.

Um zinnernen Gegenständen ein altertümliches Aussehen zu geben, behandelt man sie nach einem teueren Verfahren mit einer Lösung von 1 Tl. Platinchlorid in 10 Tl. Wasser, läßt die Lösung antrocknen, spült mit Wasser ab und behandelt sie nach dem abermaligen Trocknen mit einer weichen Bürste bis zum Glänzendwerden des Überzuges. **(Metallarbeiter 1917, Nr. 11/12.)**

Oder man bepinselt die Gegenstände nach **H. Stockmeier, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1892** mit einer verdünnten salzsauren Lösung von Antimontrichlorid. Nach dem Trocknen reibt man mit Öl ab. Bei diesem Verfahren, ebenso bei der Herstellung schöner blauschwarzer Färbungen durch Überstreichen mit Palladiumchlorid und beim Platinchloridverfahren ist erste Bedingung, daß die Zinngegenstände vorher vollständig entfettet werden.

Bronzefärbung wird erzielt durch Auftragen einer Lösung von 1 Tl. Eisenvitriol und 1 Tl. Kupfervitriol in 20 Tl. destilliertem Wasser, so daß der Gegenstand nach dem Trocknen schwärzlich gefärbt erscheint. Man bestreicht die schwärzlichen Stellen sodann mit einer Lösung von 4 Tl. krystallisiertem Grünspan und 16 Tl. Weinessig, bis der Gegenstand eine dunkle, kupferrote Farbe angenommen hat, worauf man eine Stunde trocknen läßt und mit einer weichen Bürste und Blutstein, schließlich mit der Bürste allein poliert und evtl. eine sehr dünne Lage Goldfirnis aufträgt um die Medaillen oder sonstigen Gegenstände aus Zinn oder leichtflüssigem Metall vor Feuchtigkeit zu schützen. **(D. ill. Gewerbeztg. 1867, Nr. 20.)** Vgl. **Dingl. J. 141, 237.**

Zur Erzeugung von Moiréeffekten auf Zinnfolien oder Weißblech beizt man die Flächen am besten unter gleichzeitigem Erhitzen bis zum Schmelzen des Zinnes mit einer Lösung von 2 Tl. Zinnsalz in 4 Tl. heißem Wasser, 2 Tl. Salz- und 1 Tl. Salpetersäure. **(Polyt. Notizbl. 1868, Nr. 13.)**

Zur Erzielung eines gleichmäßigen glatten Lacküberzuges auf verzinnten Drähten zieht man den verzinnten Draht bei einer Temperatur, bei der der Zinnüberzug nicht läuft, durch ein die Glättung der Zinnschicht bewirkendes Zieheisen und lackiert mit einem hitzebeständigen Lack bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Zinns liegt. Man kann auch Verzinnung und Lackierung in einem Vorgang vereinigen. **(D. R. P. 312 882.)**

Über Dekorationsmalerei auf Zinnfolien siehe **C. Daniel, Dingl. Journ. 204, 391, und F. Sprengmühl, Seite 512.** Zur Ausführung dieser Malereien verwendet man Ölfarben oder Harzlösungen von Teerfarbstofflacken oder auch gefärbte ätherische Schießbaumwollösungen und bringt die gefärbten, mit einem farblosen Lack überdeckten Folien zur Erzielung der verschiedensten Effekte in vertieften Stellen oder auf erhabenen Holz-, Gips- oder Steinornamenten an, die zweckmäßig vorher mit einem wasserdichten Überzug versehen werden.

Zur Dekorierung von Zinnsoldaten oder Bleifiguren werden die entfetteten Stücke nach **Techn. Rundsch. 1913, 313** sehr kurze Zeit mit schwacher Salpetersäure abgebrannt, dann gewaschen, in Sägespänen getrocknet und schließlich bei Vermeidung jeder Berührung mit den Fingern mittels eines weichen Haarpinsels mit Patinalacken matt oder mit Emaillacken glänzend bemalt.

Um zweifarbig galvanisierte Bleigußware mit einem Lackaufstrich zu versehen, der sich beim Bürsten nicht ablöst, kann man nach **Techn. Rundsch. 1908, 298** z. B. einen Decklack verwenden, der aus der Lösung einer Schmelze von je 200 g Kolophonium, Asphalt und Wachs in 1 kg erwärmtem Terpentinöl besteht. Der Lackauftrag wird am besten im Ofen bei 70—80° getrocknet, worauf man die Bleigußwaren herausnimmt, abkühlen läßt und zur Härtung der Lackschicht etwa 1 Stunde in kaltes Wasser legt.

Zur Erzeugung von Kupfer-, Messing- und Silberüberzügen auf Weißmetall bringt man die polierten, mit einer heißen alkalischen Lösung vorbehandelten und mit kochendem Wasser gewaschenen Antimon-Bleilegierungen in eine Cyannatriumlösung, wäscht mit kochendem

Wasser, behandelt nacheinander mit Kupfercyanidlösung, einer schwefelsauren Kupfervitriollösung und einer Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit, worauf man die kochend gewaschenen verkupferten Gegenstände mit einer Messing- oder Silberschicht überzieht. Die Zusammensetzung der Badflüssigkeiten bringt **Proctor** in **Metal Ind. 18, 414.**

Als Klebstoff für Stanniol hat sich nach Techn. Rundsch. 1908, 41 am besten der Fischleim bewährt, doch dürfte auch mit Wasserglas ein gutes Resultat zu erzielen sein, wenn man die Farbschicht, auf welcher das Stanniol aufgeklebt werden soll, vorher gut trocknet.

Arsen, Antimon, Wismut.

311. Allgemeines, Geschichte, Vorkommen, Gewinnung, Verwendung.

Deutschl. Arsenerze $^1/_2$ 1914 E.: 2109; A. (mit Sb): 2897 dz.
Deutschl. Antimonerze $^1/_2$ 1914 E.: 14594; A. (mit As): 2897 dz.

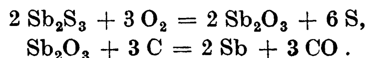
Die Entwicklung der Antimongewinnung schildert **B. Simmersbach** in **Chem.-Ztg. 1921, 121.**

Antimon kannte man als Schwefelantimon-Grauspießglanzerz schon im Altertum. Man benutzte das schwarze Schwefelantimon zum Färben der Augenbrauen. Basilius Valentinus spricht Ende des 15. Jahrhunderts vom Antimonmetall und Wismut wie von einem lange bekannten Stoffe, er hält es für eine Abart des Bleies. Benutzt wurde es zur Herstellung von Legierungen. Arsen war den Griechen als gelbe und rote Schwefelverbindung bekannt. Im frühen Mittelalter kennt man die Eigenschaft des Arsens Kupfer weiß zu färben. Albert von Bollstedt (1193—1280), genannt Albertus Magnus, stellte metallisches Arsen dar. Avicenna macht im 11. Jahrhundert zuerst auf die Giftigkeit des Arseniks aufmerksam. Wismut war den Griechen und Römern kaum bekannt. Basilius Valentinus vermerkt 1450 das Wismut als Metall, Pott beschreibt es 1739 zum erstenmal eingehend. Bergmännisch wird Wismut seit etwa 1800—1825 gewonnen, Wismutindustrie besteht seit etwa 1860.

Vorkommen: Arsen und Antimon finden sich versprengt in geringen Mengen in fast allen Mineralien und bilden den Begleitstoff zahlreicher Metalle. Gediegenes Arsen heißt Scherbenkobalt, Fliegenstein usw., gediegenes Antimon kommt nur selten vor. Die Erze des Arsens und Antimons sind sehr zahlreich, es sind Verbindungen mit Schwefel, Sauerstoff, Eisen, Nickel, Kupfer, Kobalt usw. Arsenkies-Mispickel ist FeSAs, Realgar $= As_2S_2$, Auripigment $= As_2S_3$, Glanzkobalt $=$ CoSAs, Kupfernickel $=$ NiAs, Arsenikblüte $= As_2O_3$. Das hauptsächlichste Antimonerz ist Grauspießglanz oder Antimonglanz $= Sb_2S_3$, daneben Weißspießglanzerz oder Antimonblüte, das Oxyd Sb_2O_3, ferner Rotspießglanzerz $= Sb_2S_2O$. Arsen und Antimon kommen dann noch in Fahlerzen und den Rotgiltigerzen vor. Die Hauptfundorte für Arsen sind: England (Cornwall und Devon), Deutschland (Freiberg, Reichenstein in Schlesien); für Antimon: Frankreich und Algier (Korsika), Ungarn, Italien, Borneo, das Erzgebirge usw.

Wismut kommt hauptsächlich gediegen vor, ferner in Verbindung mit Schwefel als Wismutglanz Bi_2S_3, Wismutocker Bi_2O_3, in Verbindung mit Tellur als Tetradymit und als Bestandteil von Fahlerzen, Nickel-, Kobalt-, Blei-, Kupfer- und Silbererzen. Hauptfundorte sind das Erzgebirge (Schneeberg, Annaberg, Zinnwald, Joachimstal usw.), Bolivia, Australien (Neusüdwales) usw.

Gewinnung. Arsenmetall wird aus Scherbenkobalt durch Sublimation, aus Arsenerzen durch Destillation aus tönernen Röhren dargestellt. Neuerdings hat man auch Versuche unternommen Arsenerze im elektrischen Ofen zu rösten und das Arsen in einer Stickstoffatmosphäre zu sublimieren oder die Erze auf nassem Wege auszulaugen und das Metall elektrolytisch niederzuschlagen. Antimon wird aus dem Grauspießglanzerz durch Rösten im Flammofen und Reduktion des gebildeten Oxydes mit Kohle unter Zusatz von Soda im Flammofen oder Tiegel gewonnen:



$$2\,Sb_2S_3 + 3\,O_2 = 2\,Sb_2O_3 + 6\,S,$$
$$Sb_2O_3 + 3\,C = 2\,Sb + 3\,CO\,.$$

Auch durch Niederschlagsarbeit kann Antimon durch Eisen aus dem geschmolzenen Schwefelantimon erhalten werden. Raffiniert wird das Antimon allerdings mit Verlusten durch Umschmelzen mit Soda oder Salpeter im Tiegel oder Flammofen. In neuster Zeit ist das elektrische Verfahren zur Gewinnung des Antimons aus alkalischer Lösung ausgearbeitet worden. Dabei werden die Erze in Alkalipolysulfiden gelöst, als Kathodenmaterial dient Eisen, als Anode Blei. Wismut gewinnt man durch Verschmelzen der gerösteten Erze mit Kohle, also Niederschlagsarbeit, oder auf nassem Wege, wobei die wismuthaltigen Silber-, Blei- und Zinnerze z. B. mit Salzsäure ausgelaugt werden, worauf man durch Wasserzusatz basisches Wismutchlorid ausfällt. Das rohe Metall wird mehrmals in Tiegeln mit Kohle, Glas, Kalk oder Soda eingeschmolzen. In neuester Zeit wird Wismut auch elektrolytisch raffiniert, meist mit Salpetersäure als Elektrolyt, Rohwismut als Anode und Kohle, Platin oder reinem Wismut als Kathode.

Eigenschaften. Arsen und Antimon treten je in drei allotropen Formen auf:
Graues, metallglänzendes, hexagonales Arsen,
schwarzes, metallglänzendes, amorphes Arsen,
gelbes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Arsen.
Silberweißes, metallglänzendes, rhomboedrisches Antimon,
schwarzes, amorphes Antimon,
gelbes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Antimon.
Diese drei allotropen Formen gehen ineinander über. Bei höheren Temperaturen werden die Dämpfe mehratomig, die Gewichte entsprechen:

Arsen:	Atom As = 74,96;	bei 860°	Molekül	As_4	= 299,8
		bei 1700°	,,	As_2	= 149,9
Antimon:	,, Sb = 120,2;	über 1440°	,,	Sb_2	= 240,4

Das rötlichweiße Wismut hat das Atomgewicht = 208,0, spez. Gewicht 9,8, schmilzt bei 286°, destilliert bei 1420°. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich keines der drei Elemente an der Luft. Erhitzt verbinden sie sich mit Sauerstoff und verbrennen zu As_2O_3, Sb_2O_3 und Bi_2O_3. Arsen und Antimon verbinden sich leicht mit den Halogenen unter Feuererscheinung, mit Metallen legieren sie sich zu Arseniden resp. Antimoniden.

In Salzsäure ist keines der drei Metalle löslich. Salpetersäure löst das Arsen in verdünntem Zustand zu arseniger Säure, konzentriert zu Arsensäure. Antimon wird von verdünnter Salpetersäure in Antimontrioxyd Sb_2O_3, von konzentrierter Säure in Pentoxyd Sb_2O_5 verwandelt, die in der Säure unlöslich sind. Königswasser löst Arsen als Arsensäure und Antimon als Chlorid.

Wismut wird von heißer H_2SO_4 und leicht von Salpetersäure gelöst. Die Lösungen der Antimon- und Wismutsalze werden durch viel Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt.

Verwendung. Arsen dient an Stelle des Antimons zum Härten des Bleies, namentlich des Schrotes, Arsenhartblei enthält 2,5—3% Blei, mehr vermag letzteres nicht zu lösen. Antimon ist Legierungsbestandteil der Letternmetalle und wie das Arsen in Form seiner Verbindungen wertvoll in der Medizin, Feuerwerkerei und Mineral- bzw. Glas- und Porzellanfarbenindustrie. Außer zur Herstellung des Babbitt-, Lettern- und Britanniametalles dient das Antimon auch noch zur Erzeugung von Hartblei für Syphonköpfe, in der Spielzeugfabrikation und mit Blei legiert zur Herstellung von Platten für elektrische Batterien. Das weiße Antimonoxyd dient als Trübungsmittel in der Emailindustrie, das Antimonsulfid als Vulkanisationsbeschleuniger bei der Kautschukerzeugung, und andere Antimonverbindungen bilden Bestandteile von Mineralfarben, Gläsern und keramischen Glasuren und von Sicherheits- und Wachszündhölzern. Auch das Wismut findet ähnliche Verwendung. Siehe Register.

312. Arsen- und Antimongewinnung auf trockenem Wege.

Eine ausführliche Abhandlung von **B. Simmersbach** über die Entwicklung der Antimongewinnung nebst statistischen Angaben findet sich in **Chem.-Ztg. 1921, 121.**

Über die Elektrometallurgie von Antimon siehe **A. G. Betts,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 535.**

Zur Ausführung des sog. englischen Antimonschmelzverfahrens wird das blei- und arsenfreie, etwa 52% Antimon enthaltende Erz mit Schmiedeeisenabfällen, z. B. auch mit Weißblechabfällen zusammen geglüht. Das erhaltene Schmelzprodukt enthält neben 92% Antimon 1% Schwefel und 7% Eisen und wird nunmehr mit Antimontrisulfid verschmolzen, so daß eine zweite Schmelze, bestehend aus 99,5% Antimon, 0,2% Eisen und etwa ebensoviel Schwefel resultiert. Ein drittes Mal wird schließlich mit Pottasche und ausgesaigertem Antimonsulfuret geschmolzen, und zwar zu dem Zweck, um das Metall beim Erkalten sternen zu lassen, das heißt es zur Abscheidung in krystallinischer Form anzuregen. Einzelheiten finden sich in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 147.**

Zur Gewinnung von Antimon leitet man auf das in einem feuerfest ausgekleideten Kessel befindliche Schwefelantimon flüssiges Eisen. **(E. P. 3386/1885.)**

Zur Abscheidung des Antimons aus Schwefelantimon durch metallisches Eisen trägt man das Antimonsulfid unter Luftabschluß in ein überhitztes Bad von geschmolzenem Eisensulfid ein, in dem die zur Bindung des Schwefels nötige Eisenmenge vorhanden ist. **(D. R. P. 148 894.)**

Ein Verfahren der Antimongewinnung aus armen Erzen oder Saigerrückständen von der Crudumdarstellung durch Sublimation ist in **D. R. P. 26 101** beschrieben.

Zur Herstellung von Arsen leitet man sublimierte arsenige Säure gleichzeitig mit einem über 185° erhitzten, die Sublimation unterstützenden Gas über auf mindestens 300° erhitzte Holzkohle oder Koks. Das Verfahren wird besonders in Verbindung mit der Herstellung der arsenigen Säure selbst angewandt. **(D. R. P. 320 086.)**

Zur Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur enthaltenden Schwefelerzen erhitzt man sie mit Kohle allein im Muffelofen so hoch, daß bei 650—700° zuerst das Arsen und dann bei 950—1100° das Antimon und ein großer Teil des Tellurs als Sulfide abdampfen, während die Edelmetalle mit dem Kupfer und Zink zurückbleiben und wie üblich gewonnen werden können. **(D. R. P. 124 886.)** Das Hauptverfahren läßt sich auch dahin abändern, daß man das Kohle-

Erzgemenge unter Luftabschluß so hoch erhitzt, daß nur das Arsentrisulfid sich verflüchtigt (600°) und dann durch Höhererhitzen auf 900—1000° auch das Antimontrisulfid austreibt. Beide Stoffe werden, letzterer im evtl. Gemenge mit Tellur, in getrennten Vorlagen aufgefangen. **(D. R. P. 132 138.)**

Ein Verfahren zum Abrösten von mit Zuschlägen gemischten Arseniden und Antimoniden oder Arsen bzw. Antimon enthaltenden, nahezu schwefelfreien Hüttenerzeugnissen unter Benutzung des Arsens oder Antimons als Brennstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial mit indifferenten Stoffen (Quarz, Schlacke, Hochofenstaub) ohne Vorröstung in einem Arbeitsgange verblasen wird, wodurch man die wertvollen Metalle in einer gesinterten Masse erhält, die durch reduzierendes Schmelzen aufgearbeitet wird. **(D. R. P. 195 465.)**

Zur Aufarbeitung schwefelhaltiger Antimon- oder Arsenerze verschmilzt man sie mit Natriumsulfat, Kohle und Schwefeleisen, evtl. unter Zusatz von Soda, und scheidet das Element aus dem Sulfosalz und Oxyd nach Entfernung der Schlacke mit Eisen und Kohle aus, während aus der Schwefelnatrium und Schwefeleisen enthaltenden Schlacke das letztere durch Auslaugen des Schwefelnatriums mit Wasser für den Schmelzprozeß wiedergewonnen wird. Die Schwefelnatriumlösung dient zur Verarbeitung ärmerer Schwefelantimon- bzw. Schwefelarsenerze auf Sulfosalz, aus dem dann durch Einwirkung einer Säure Schwefelantimon bzw. Schwefelarsen abgeschieden werden. Durch Zersetzung des Sulfosalzes mit Schwefelsäure kann man auch das für den anfänglichen Schmelzprozeß nötige Natriumsulfat wieder erhalten. Edelmetallhaltige Gangarten werden in der Weise verarbeitet, daß man das Edelmetall nach beendigtem anfänglichen Schmelzprozeß durch metallisches Antimon bzw. Arsen ausfällt, die Schmelze wie angegeben weiterverarbeitet und das Edelmetall vom Antimon und Arsen trennt. Schwefel- und edelmetallhaltige, jedoch an Antimon oder Arsen arme Erze arbeitet man so auf, daß man das Edelmetall aus dem Gestein, das nach Bildung von Sulfosalz durch die Einwirkung von Schwefelnatriumlösung entsteht, ausscheidet und das Sulfosalz wie oben erwähnt weiterbehandelt. **(D. R. P. 245 149.)**

Zur getrennten Gewinnung von Arsen und Schwefel z. B. aus arsenhaltiger Blende oder Arsenkies erhitzt man die Erze schnell kurze Zeit bei Luftzutritt auf hohe Temperatur, wodurch das Arsen abgetrieben wird und keine nennenswerten Mengen des Schwefels verbrennen. **(D. R. P. 331 068.)**

313. Naß- und elektrolytische Verfahren.

Die elektrolytische Raffination des Antimons mit gleichzeitiger Abscheidung des häufig anwesenden Goldes ist in **Metallurg. Chem. Eng. 13, 848** beschrieben.

Zur Aufarbeitung des Antimonoxydes, wie es beim Rösten von Schwefelantimon resultiert, löst man ersteres in Flußsäure und elektrolysiert die Lösung mit Bleielektroden. Die Fluoridlösung verhindert den störenden Einfluß des Kupfers auf die Abscheidung des Antimons. Weniger gut, jedoch auch verwendbar ist die Methode der Elektrolysierung der Rohantimonlösung mit Kohleanoden und Kupfer- oder Bleikathoden, wobei das entstehende Eisenchlorid zu Boden sinkt und unten abgelassen wird, während oben kontinuierlich frische Flüssigkeit zufließt. Schließlich kann Antimonglanz auch mit saurer Eisenchloridlösung aufgearbeitet werden. Man erhält dann eine Lösung von Antimonchlorid und Eisenchlorür, die auf metallisches Antimon elektrolysiert wird und einen Rückstand von Schwefel. **(A. G. Betts, Eng. Min. Journ. 1905, 829.)**

Zur Verarbeitung von Antimonerzen erhitzt man sie mit Salzsäure, neutralisiert die Lösungen mit Kalk und fällt aus dem Filtrat mit Eisen oder Zink das Antimon aus, das man nach dem Waschen mit Antimonchlorid-, dann mit Salzsäurelösung und schließlich mit Wasser, mit Pottsche und Kohle anteigt, worauf man die Masse in einem Tiegel zusammenschmilzt. **(E. P. 1584/1881.)**

Zur Gewinnung von Antimon zersetzt man Antimontrisulfid durch Eisenoxydsalze



$$6\,FeCl_3 + Sb_2S_3 = 6\,FeCl_2 + Sb_2Cl_6 + 3\,S\,,$$

setzt zweckmäßig etwas Kochsalz oder freie Salzsäure zu und elektrolysiert die Antimonlösung in einer Diaphragmenzelle, wobei den Anoden gleichzeitig die antimonfreie Eisenchlorürlösung zugeführt wird. An der Kathode gelangt so das Antimon zur Ausscheidung, während an der Anode wieder Eisenchlorid entsteht. Bei Anwendung von Bleielektroden, 50° warmem, bewegtem Elektrolyten und einer Stromdichte von 40 Amp./qm erhält man das Antimon als festen, nicht schwammigen Niederschlag. **(D. R. P. 66 547.)**

Nach **A. P. 1 406 597** behandelt man Arsenerze und Speisen mit im Prozeß gewonnener arsenhaltiger Salzsäure und dann zwecks Bildung von Arsenchlorid mit Chlorgas. Bei der hydrolytischen Zerlegung des Chlorides wird die für den Prozeß nötige Salzsäuremenge gewonnen.

Zur Herstellung von explosivem Antimon elektrolysiert man eine Lösung von Antimontrichlorid unter Bedingungen, wie sie **R. C. Palmer** in **Elektrochem. Met. Ind. 1909, 521** angibt.

Zur Aufarbeitung von goldhaltigem, sulfidischem Antimonerz verrührt man das Erzpulver mit Salzsäure, wobei der gebildete Schwefelwasserstoff in einer Kammer durch zugeführtes Chlor wieder zu Salzsäure (Schwefelabscheidung) umgesetzt wird filtriert die Antimonlösung und elektrolysiert sie mit Kohleanoden und Antimonkathoden. Das freiwerdende Chlor dient zu jener Schwefelwasserstoffumsetzung, so daß alle Chemikalien wiedergewonnen werden. Der goldhaltige Schlamm wird dann beliebig aufgearbeitet. **(A. P. 984 090.)**

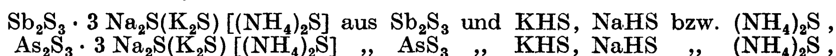
Zur elektrolytischen Antimonraffination arbeitet man besser als wie oben erwähnt in einem Chloridelektrolyten in einer stark flußsäurehaltigen Fluoridlösung, da aus ihr der Metall-

niederschlag nicht Salze aufnimmt und in sich einschließt. Mit dem Antimon zugleich werden Arsen und Gold niedergeschlagen, während die übrigen Verunreinigungen Kupfer, Blei, Wismut und Silber in Lösung bleiben. Die Antimonausbeute wird durch Spuren vorhandener Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure stark herabgesetzt. **(A. G. Betts,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 213.)**

Zum Aufschließen von Schwefelantimonverbindungen trägt man portionsweise 3,5—4 Tl. rauchende Schwefelsäure von 65% SO_3 in einen mit Rührwerk versehenen Druckkessel ein, in dem sich 1 Tl. fein gemahlenes Antimonium crudum befindet, wartet nach jeder weiteren Zugabe die unter starker Erhitzung und Schwefeldioxydabspaltung unter Druckzunahme sich vollziehende Reaktion ab und verfährt so, bis die schließlich immer langsamer erfolgende Schwefeldioxydentwicklung aufhört und eine mit konzentrierter Salzsäure behandelte Probe kaum mehr unaufgeschlossene Anteile erkennen läßt. Das aus fast reinem Schwefeldioxyd bestehende Gas wird abgeblasen und weiterer Verwendung zugeführt. **(D. R. P. 256 802.)**

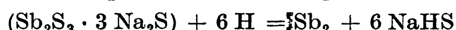
Zur Auslaugung des Antimons behandelt man die Erzpulver zwecks völliger Abscheidung des Antimons mit Sulfiden oder Polysulfiden des Calciums oder Magnesiums unter Zusatz von ungelöschtem Kalk, den man mit dem Erz vermahlt. **(D. R. P. 138 198.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Antimon und Arsen elektrolysiert man die natürlichen oder künstlichen Sulfide, nachdem man sie durch Behandlung mit Alkalisulfiden, -sulhydraten oder Polysulfureten in Lösung gebracht hat. Die salzartigen Doppelverbindungen, die man zur Elektrolyse bringt, haben die Zusammensetzung



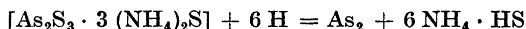
$Sb_2S_3 \cdot 3\,Na_2S(K_2S)\,[(NH_4)_2S]$ aus Sb_2S_3 und KHS, NaHS bzw. $(NH_4)_2S$,
$As_2S_3 \cdot 3\,Na_2S(K_2S)\,[(NH_4)_2S]$ „ AsS_3 „ KHS, NaHS „ $(NH_4)_2S$,

und werden an der Kathode mit Kupfer- oder Antimonplatten im Sinne der Gleichungen, z. B.



$$(Sb_2S_3 \cdot 3\,Na_2S) + 6\,H = Sb_2 + 6\,NaHS$$

oder



$$[As_2S_3 \cdot 3\,(NH_4)_2S] + 6\,H = As_2 + 6\,NH_4 \cdot HS$$

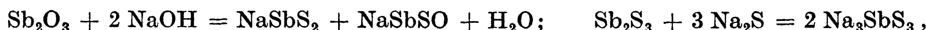
zerlegt. In der Anodenabteilung befindet sich ein Elektrolyt, dessen Zusammensetzung sich nach den neben den beiden Metalloiden im Erz vorhandenen Metallen richtet, er besteht z. B. aus Alkalichloriden, wenn Edelmetalle, Kupfer, Kobalt, Zink, Nickel oder andere Schwermetalle zur Abscheidung gelangen sollen. Sind keine derartigen Metalle im Erzrückstand, so wird das entwickelte Chlor für sich, z. B. für Bleichzwecke, verwendet. Das Verfahren ist auch auf alle anderen Erze anwendbar, deren Metallsulfide mit den genannten Alkalisulfiden lösliche Schwefelverbindungen geben, so besonders auf Gold-, Platin-, Tellur-, Molybdän- oder Zinnerze. **(D. R. P. 67 973.)**

Zur Gewinnung von Antimon aus arsenhaltigen Antimonerzen mischt man die durch Rösten erhaltenen Antimonoxyde und arsenige Säure mit den aus den kleinstückigen Erzen durch Behandlung mit Alkalien erhaltenen Alkaliverbindungen, wodurch mittels der arsenigen Säure äquivalente Mengen von Antimonoxyd ausgefällt werden, die man mit den bereits vorhandenen Antimonoxyden von der das arsensaure Alkali enthaltenden Flüssigkeit filtriert und das Filtrat auf metallisches Antimon verarbeitet. Statt mit Alkalien kann man auch mit Schwefelalkalien arbeiten. **(D. R. P. 231 906.)**

Zur Gewinnung von Arsen aus Erzen oder Speisen, die mindestens 30% des Arsens als Metallarsenite enthalten, röstet man das Ausgangsmaterial mit überschüssiger Soda und laugt das arsensaure Alkali aus dem Röstgut in nach dem Eindampfen direkt marktfähiger Form aus, während im Rückstand die anderen Metalloxyde und -hydroxyde verbleiben. **(D. R. P. 214 814.)**

Zur Gewinnung von reinem Antimon laugt man das Erz mit einer 7% Ätznatron und 2% Kochsalz enthaltenden Lösung, elektrolysiert diese und erhält ein leicht von der Kathode entfernbares, grobkrystallisches Präzipitat, das einen Reinheitsgrad von 99,94% zeigt. **(W. A. Burr,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 315.)**

Nähere Angaben über die elektrolytische Darstellung von Antimon aus Antimonit im alkalischen Elektrolyten nach den Gleichungen



$$Sb_2O_3 + 2\,NaOH = NaSbS_2 + NaSbSO + H_2O; \qquad Sb_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,Na_3SbS_3,$$

wobei an der Kathode bzw. Anode die Reaktionen



$$Na_3SbS_3 + 3\,H = Sb + 3\,NaSH; \qquad Na_2S_2O_3 \text{ neben } Na_2S_2$$

stattfinden, werden in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 340** gebracht.

314. Antimon- und Arsenverbindungen. Arsenabscheidung aus Gasen und Säuren.

Deutschl. Arsenverbindungen 1/2 1914 E.: 2873; A.: 15 212 dz.

Zur Gewinnung von Antimonoxyd unmittelbar aus dem Roherz durch Sublimation erhitzt man dieses mit rauchloser Feuerung abwechselnd in einer oxydierenden und einer reduzierenden Flamme; letztere bewirkt die Aufschließung des Erzes, während beim Oxydieren das

entweichende Metall in das Oxyd verwandelt wird, das unter gleichzeitiger Anwendung eines Luft- oder Wasserdampfstromes in äußerst feinen Teilchen sublimiert. **(D. R. P. 140 522.)**

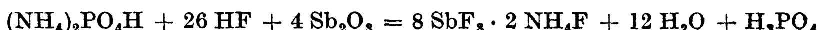
Zur Gewinnung von Antimonoxyd aus sulfidischen Antimonerzen erhitzt man diese bei Gegenwart von Alkalisulfat mit Schwefelsäure auf 130° und erhält Alkaliantimonsulfat, das durch Kochen mit Wasser zersetzt, quantitativ Antimonoxyd gibt, während die abgespaltene Schwefelsäure und das Alkalisulfat direkt zu einer neuen Operation geleitet werden. **(D. R. P. 161 776.)**

Zur Gewinnung antimonsaurer Alkalien in Form einer lockeren, weißen, amorphen Masse setzt man dem üblichen Reaktionsgemenge aus Antimon, seinem Oxyd oder Sulfid, Alkalihydrat und Salpeter indifferente, an der Reaktion nicht teilnehmende Verbindungen wie Alkalisulfate oder -chloride zu. **(D. R. P. 134 774.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man anstatt der Chloralkalien, kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien den bei der Durchführung des Verfahrens erforderlichen Salpeter oder das Alkalihydrat, je nach der Beschaffenheit des Antimonrohstoffes, in größerem oder kleinerem Überschuß. **(D. R. P. 244 880.)**

Zur Herstellung antimonhaltiger Stoffe überläßt man eine wässerige Traubenzuckerlösung mit 20proz. Kalkmilch gemischt 4 Wochen sich selbst, filtriert und digeriert das mit Salzsäure versetzte Filtrat bei 40° mit Antimonoxyd. **(D. R. P. 30 194.)**

Da man Antimonfluorid nur schwierig versenden kann, bringt man es in Form gewisser Doppelverbindungen, die, wie z. B. Antimonfluorid-Alkalichlorid oder Antimonfluorid-Alkalisulfat (auch Salmiak und Ammoniumsulfat sind verwendbar), in fester, gut krystallinischer Form mit einem Gehalt von etwa 60 bzw. 45% Antimonoxyd hergestellt werden können. In dieser luftbeständigen, nicht hygroskopischen Form lassen sie sich leicht dosieren und wie Brechweinstein in der Färberei verwenden. **(D. R. P. 45 222 und 45 224.)**

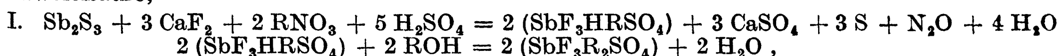
Die Gewinnung von Fluorantimondoppelsalzen nach der Gleichung



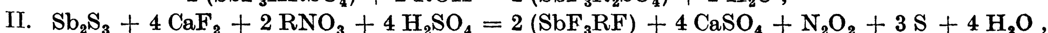
$$(NH_4)_2PO_4H + 26\,HF + 4\,Sb_2O_3 = 8\,SbF_3 \cdot 2\,NH_4F + 12\,H_2O + H_3PO_4$$

aus 132 Tl. zweibasischem Ammoniumphosphat, 1040 Tl. 50proz. FH und 1168 Tl. Antimonoxyd siehe **D. R. P. 50 281.**

Zur Herstellung von Doppelsalzen des Antimonfluorürs verrührt man ein Gemenge von Antimonerz, Flußspat und Alkali- oder Ammoniumnitrat möglichst rasch in warme 50grädige Schwefelsäure,



$$\text{I.}\quad Sb_2S_3 + 3\,CaF_2 + 2\,RNO_3 + 5\,H_2SO_4 = 2\,(SbF_3HRSO_4) + 3\,CaSO_4 + 3\,S + N_2O + 4\,H_2O$$
$$2\,(SbF_3HRSO_4) + 2\,ROH = 2\,(SbF_3R_2SO_4) + 2\,H_2O\,,$$



$$\text{II.}\quad Sb_2S_3 + 4\,CaF_2 + 2\,RNO_3 + 4\,H_2SO_4 = 2\,(SbF_3RF) + 4\,CaSO_4 + N_2O_2 + 3\,S + 4\,H_2O\,,$$

kocht die dicke ölige Masse mit Wasser aus und trennt durch folgende Filtration das Antimonfluorür und Natriumbisulfat bzw. Natriumfluorid vom Gips und Schwefel. Die Lösung wird dann entweder als solche oder nach der Neutralisation mit Alkalien eingedampft. Nach Gleichung II werden mit Verwendung von mehr Flußspat und weniger Schwefelsäure unter sonst gleichen Bedingungen die Doppelfluoride des Antimons mit Alkalien gebildet. **(D. R. P. 53 618.)**

Zur Gewinnung von Antimonfluorür-Alkalisulfatdoppelsalzen löst man das mit Wasser angerührte Antimonoxyd unter Zusatz von 33proz. Salzsäure und konzentrierter Flußsäure und fügt, wenn eine Probe bei der Verdünnung mit Wasser klar bleibt, die äquivalente Menge des Alkalisulfates in Form einer erwärmten Lösung zu. **(D. R. P. 76 168.)**

Zur Herstellung von Fluorantimondoppelsalzen von der Zusammensetzung



$$SbF_3 \cdot NH_4O \cdot SO_3 \cdot NaO \cdot SO_3\,,$$

deren Gehalt an Antimonoxyd etwa 46% beträgt, krystallisiert man hochprozentige Fluorantimon-Fluorammoniumdoppelsalze aus Lösungen um, die Natriumbisulfat und etwas freie Schwefelsäure enthalten. Man dampft die Lösungen bis zur Krystallhautbildung ein und schleudert die Krystalle nach dem Erkalten ab. **(D. R. P. 85 626.)**

Die Herstellung von Verbindungen des Antimonfluorürs im Sinne der Gleichungen



$$12\,HF + 2\,C_2H_2O_4 + 3\,Sb_2O_3 + 2\,C_2O_4K_2 + 2\,KOH = 2\,[(C_2O_4)_2 \cdot SbOK_3 \cdot 2\,SbF_3] + 9\,H_2O\,,$$
$$9\,HF + C_2H_2O_4 + 2\,Sb_2O_3 + 2\,C_2O_4K_2 + KOH = (C_2O_4)_3 \cdot SbO \cdot K_5 \cdot 3\,SbF_3 + 6\,H_2O\,,$$

z. B. aus 50 Tl. 50proz. Flußsäure, 5 Tl. Oxalsäure, 25 Tl. Antimonoxyd, 13 Tl. neutralem Kaliumoxalat und 2,25 Tl. Kalihydrat ist in **D. R. P. 86 668** beschrieben.

Zur Darstellung von Antimonverbindungen, die das Antimonoxyd ganz oder teilweise an schweflige Säure oder Essigsäure gebunden enthalten, bringt man Antimonfluorverbindungen mit Sulfiten bzw. Acetaten zur Einwirkung oder löst Antimonoxyd bei Gegenwart von Fluoralkalien in schwefliger Säure oder Essigsäure und erhält so Doppelverbindungen, die das Antimonoxyd sehr leicht an die Faser abgeben und daher als Beizmittel dienen, während im Bade nur Essigsäure oder schweflige Säure zurückbleibt, die die Faser nicht angreift. **(D. R. P. 222 621.)**

Die Anwendung von Antimonlactat, Antimonchlorür, Trichlorantimon, Antimonoxalat oder -tannat an Stelle des Brechweinsteines als Beizmittel für Färberei und Kattundruck ist schon in den älteren Verfahren, z. B. des **A. P. 341 294**, erwähnt. Siehe auch **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 926.**

Zur Herstellung von Doppelverbindungen des Antimonlactates mit Alkali- und Erdalkalilactaten löst man metallisches Antimon in milchsauren Lösungen der genannten Lactate unter Zuführung eines Luftstromes. Die so erhaltenen chlorfreien Antimonpräparate dienen als Beizmittel in der Textilfärberei. **(D. R. P. 136 135.)**

Auch das Kaliumantimonylglykolat eignet sich zum Beizen von mit Tannin vorbehandelter Baumwolle. Gegenüber den Milchsäure-Antimonhilfsbeizen haben diese Präparate den Vorteil der Haltbarkeit und der Verwendbarkeit auch zum Färben heller, empfindlicher Töne. **(D. R. P. 260 897.)**

Über oxalsaures Antimonoxydkali als Brechweinsteinersatz in der Baumwollfärberei siehe die ausführlichen Abhandlungen von **H. Köhler** u. a. in **Dingl. Journ. 258, 521; Chem.-Ztg. 1885, 213, 305, 726, 1257, 1710, 1787** und a. a. O.

Über die direkte Erzeugung von weißem Arsenik aus einem amerikanischen, 47% Arsenschwefeleisen und 9,67% Schwefeleisen enthaltendem Erz durch Röstung und Auffangen des 98% Arsentrioxyd enthaltenden Staubes siehe **Zentr.-Bl. 1920, IV, 740.**

Zur Gewinnung von Arsen leitet man die Dämpfe des in Drehtrommeln gerösteten arsenhaltigen Erzes durch mit einem dickflüssigen Kalkbrei gefüllte Gefäße, deren Inhalt nach genügender Sättigung erneuert wird. **(A. P. 996 516.)**

Die Gewinnung arsensaurer Salze durch Zersetzung einer Arsensäurelösung mit Salpeter und Arsenik im Dampfstrom ist in **D. R. P. 31 149** beschrieben.

Zur Herstellung von Arsensalzen behandelt man nach **A. P. 1 356 569** unlösliche Metallsulfate mit löslichen Arsensalzen und erhält so die Arsensalze jener Metalle.

Zur Gewinnung von Metallarseniaten oxydiert man z. B. 60 Tl. Blei und 25 Tl. Arsentrioxyd unter Ausnutzung der Reaktionswärme, die 90° nicht überschreiten darf, durch allmähliche Zugabe von 25 Tl. 40grädiger Salpetersäure, erwärmt, wenn die Reaktion beendet ist, noch einige Zeit auf die gleiche Temperatur und filtriert das fertig gebildete Arseniat, das je nach den angewandten Mengen ein-, zwei- oder dreibasisch ist, von der Flüssigkeit. Die während der Reaktion gebildeten Stickoxyde werden quantitativ in Salpetersäure rückverwandelt. **(D. R. P. 332 201.)**

Zur Herstellung von glasiger arseniger Säure setzt man Arsenikpulver oder körnigen Arsenik unter Erwärmung mechanischem Druck aus und erhält so bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur ein marmorartiges, bei einem Druck von 2500 kg/qcm und 150° ein glasartiges Produkt. **(D. R. P. 159 541.)**

Zur Herstellung von Arsen-Bleiverbindungen setzt man Bleianoden in Natriumnitratlösung, stellt zwischen je zwei der Platten in einem porösen Gefäß eine Natriumhydroxydlösung, die die Eisenkathode enthält, und gewinnt so an der Anode Bleinitrat, an der Kathode Wasserstoff und neugebildetes Natriumhydroxyd. Läßt man nun während der Elektrolyse beständig Natriumarsenatlösung in richtiger Menge in das Anodenabteil einfließen, so erhält man neben löslichem Natronsalpeter unlösliches filtrierbares Bleiarsenat. **(A. P. 870 915.)**

Um Schwefelsäure von Arsen zu befreien, das in der konzentrierten Säure in der Menge von etwa 0,1% enthalten ist, versetzt man sie in einem Rührgefäß mit 0,6% Salzsäure von 24° Bé oder mit der äquivalenten Menge Flußsäure, fügt dann Benzol hinzu, zieht dieses, das nun sämtliches Arsen enthält, nach gutem Durchrühren der Flüssigkeiten ab und behandelt es zu seiner Regenerierung mit der doppelten Wassermenge. Nach einem Zusatzpatent verwendet man statt des Benzols Tetrachlorkohlenstoff, ebenfalls in der Menge von 10%, der in ähnlicher Weise wirkt. Zur Entfernung des Arsens aus Gasen arbeitet man besser mit Dichlorbenzol oder Acetylentetrachlorid wegen ihrer hohen Dampfspannungen. **(D. R. P. 194 864** und **195 578.)** Vgl. **D. R. P. 179 513** und **184 325.**

Zur Reinigung von Arsen-Chlorverbindungen enthaltenden Gasen (Sulfatofengase) wäscht man sie mit Mineralölen bzw. ihren Destillaten, die man dann, um sie wieder verwenden zu können, mit Wasser behandelt. **(D. R. P. 179 513.)** Nach dem Zusatzpatent kühlt man die zu reinigenden Flüssigkeiten, ehe man sie mit dem Mineralöl in Berührung bringt, ab. Wenn das Arsen nicht als Arsenchlorür vorhanden ist, muß es in dieses übergeführt werden, da das Öl sonst nicht die angegebene Wirkung hat. **(D. R. P. 195 437.)**

Nach einem früheren Verfahren leitete man die arsenhaltigen Röstgase zur Zurückhaltung des Arsens durch eine rotglühende Schicht von eisenoxydhaltigem Kiesabbrand. **(D. R. P. 106 715.)**

Nach **D. R. P. 326 618** kann man arsenhaltige Salzsäure mit Hilfe von Jodiden oder Jodwasserstoffsäure, die mit dem Arsentrichlorid unlösliches Arsentrijodid geben, völlig vom Arsen befreien.

315. Wismut. Gewinnung, Reinigung, Verbindungen, Legierungen.

Zur Aufarbeitung von Wismuterzen laugt man sie in zerkleinertem Zustande mit einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure, Salpeter und Kochsalz, wodurch das Wismut völlig extrahiert wird, und durch Wasserzusatz als Oxychlorid niedergeschlagen werden kann. Dieses wird dann weiter mit Kalk und Kohle zum Metall reduziert. **(D. R. P. 130 963.)**

Zur Gewinnung von Wismut mischt man das zerkleinerte schwefelfreie, aus Wismut und Kupfer bestehende Gut mit einer schwefelhaltigen Verbindung (Natriumsulfat) und einem Überschuß an Kohle und verschmilzt das Gemenge auf Rohwismut und Kupferstein, der fast das gesamte Kupfer und einen großen Teil des Tellurs, Silbers, Arsens, Antimons, Selens und Zinks neben etwas Zinn und Blei aufnimmt. Man unterbricht die Schmelze, wenn noch ein kleiner Teil des Wismuts unoxydiert geblieben ist, entfernt diesen zugleich mit anderen unoxydierten oder schwach oxydierten Metallen, beseitigt dann, wenn das Wallen der geschmolzenen Wismut-Kupfermasse aufhört, nach Erniedrigung der Temperatur die Schlacke, kühlt weiter ab, entfernt den Kupferstein, steigert dann die Temperatur des zurückbleibenden Rohwismuts und gießt dieses in bekannter Weise zu Anoden, die schließlich elektrolytisch raffiniert werden. **(D. R. P. 296 992.)**

Auch durch Zusatz von Ätznatron zum geschmolzenen Wismut erhält man die Begleitmetalle in der Schlacke; ebenso wirkt metallisches Zink. **(A. P. 1 166 721.)**

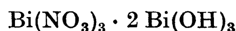
Zur Herstellung von reinem Wismutmetall, besonders zur Beseitigung des Arsens aus Wismutrohstoffen, fällt man auf Grund der Beobachtung, daß Wismutsulfid leichter säurelöslich ist als Arsensulfid, die saure Lösung des Materials mit Schwefelwasserstoff oder fügt, was dasselbe ist, sulfidisches Wismuterz zu, so daß die Verunreinigungen gefällt werden und Wismut gelöst bleibt. **(D. R. P. 330 680.)**

Die Reindarstellung des Wismuts beschreibt **J. Löwe** in **Z. f. analyt. Chem. 1883, 498.**

Über Reindarstellung des metallischen Wismuts durch Krystallisation aus dem Schmelzfluß siehe **F. Mylius** und **E. Gruschuff, Z. f. anorg. Chem. 96, 237.**

Zur elektrolytischen Raffination von Wismut gießt man das von der Elektrolyse der Blei-Wismuterze aus dem Anodenschlamme erhaltbare Wismut nach Abscheidung des Arseniks, Bleies, Antimons und Kupfers zu Anoden, die neben Spuren Antimon, Gold und Kupfer, 94% Wismut, 3,13% Silber und 2,20% Blei enthalten. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von 7% Wismut und 9—10% Salzsäure, als Kathoden dienen Graphitplatten, auf denen sich das Wismut, allerdings mit Silber verunreinigt, krystallinisch niederschlägt. **(A. Mohn,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1005.)**

Zur elektrolytischen Raffination des im Anodenschlamm der Bleiraffination neben Silber vorhandenen Wismuts elektrolysiert man es in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung und vermag so, da der Potentialunterschied zwischen Blei und Wismut 0,44 Volt beträgt, das Blei mit theoretischer Stromausbeute (0,4—0,8 Amp./qdm) bei 18° Badtemperatur völlig zu entfernen. **(F. Foerster und E. Schwabe, Z. f. Elektrochem. 1910, 279.)**



Zur Gewinnung von basischem Wismutnitrat gießt man mit kaltem Wasser angeriebenes neutrales Nitrat in die 21fache Menge kochenden Wassers und erhält so bei Festhaltung der richtigen Temperatur ein pharmazeutisches Präparat, das entsprechend der Formel

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 2\,Bi(OH)_3$$

beim Glühen 80% Bi_2O_3 liefert. **(R. Schneider, Journ. f. prakt. Chem. 23, 75.)**

Wismutlegierungen eignen sich wegen ihrer besonderen Eigenschaften zu vielfacher Verwendung (siehe Register), so z. B. als Gußmetall bei der Herstellung von Schliffen für die mikroskopische Untersuchung von Bruchstellen im Stahl. Zur Verbesserung der von **Rosenhain** angegebenen Methode der Einbettung des Bruches in Kupfer (elektrolytischer Kupferniederschlag) empfehlen **A. Champion** und **J. M. Ferguson (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 700)** die Bruchstellen mit einer leicht schmelzbaren Legierung zu umschließen, dann einen Schnitt zu nehmen und zu polieren. Eine solche Legierung die in die kleinsten Hohlräume des Bruches eindringt, so niedrig schmilzt, daß keine Strukturänderungen des Materiales auftreten können, die fest haftet und sich während des Schneidens und Polierens nicht loslöst, schließlich keine chemische Wirkung auf die Bruchstelle auszuüben vermag und auch nach scharfem Anätzen die Ecken klar hervortreten läßt, besteht aus 50 Tl. Wismut, 50 Tl. Blei, 25 Tl. Zinn und 3 Tl. Zink oder in weniger geeigneter Komposition aus 50 Tl. Wismut, 30 Tl. Blei, 10 Tl. Zinn und 10 Tl. Cadmium. Zur Herstellung der Schliffe verfährt man wie folgt: Man taucht die Bruchstelle einen Augenblick in Salzsäure (spez. Gewicht 1,1), dann in eine Chlorzinklösung (Zink in Salzsäure lösen bis keine Reaktion mehr eintritt, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnen) und schließlich in die unter 100° geschmolzene Legierung. Man erwärmt nun etwas, um die zu rasche Erstarrung zu verhindern und eingeschlossene Luft entweichen zu lassen, läßt erstarren und kann nun, wie üblich, mit einer feinen Säge Schnitte nach jeder Richtung herstellen. Ein Schliff und die Photographien können in 30 Minuten fertiggestellt sein.

Über das Woodsche Metall siehe die ersten Angaben von **Lipowitz** in **Dingl. Journn. 158, 271 u. 376.** Die dieser Komposition aus 1—2 Tl. Cadmium, 2 Tl. Zink, 4 Tl. Blei und 7—8 Tl. Wismut ähnliche Legierung aus 8 Tl. Blei, 15 Tl. Wismut, 4 Tl. Zinn und 3 Tl. Cadmium ist silberweiß, besitzt Metallglanz, ein spez. Gewicht von 9,4 und wird bei etwas über 60° vollständig flüssig. Man kann mit dieser Legierung in Wasser von 70° Zinn, Blei, Britanniametall löten, ebenso können damit unter heißem Wasser gelötet werden Kupfer, Zink, Eisen, Messing, Neusilber, wenn dem Wasser vorher einige Tropfen Salzsäure hinzugesetzt werden.

Eine schon bei 50° schmelzende, besonders zur metallischen Abdichtung bei der Röntgenröhrenkonstruktion dienende Legierung besteht aus 50 Tl. Bi, 26 Tl. Pb, 10 Tl. Cd, 13 Tl. Sn und 33 Tl. Hg. **(D. R. P. 310 368.)**

Nach **E. P. 20 601/10** schmilzt man zur Herstellung von Legierungen, die gegen Schwefelsäure und Cyanidlösungen beständig sind, Wismut, Kupfer und Silicium oder Magnesium in einem Tiegel und setzt geschmolzenes Aluminium zu.

316. Leichtschmelzbare und Schriftsatzgußlegierungen. Letternmetallreinigung.

Die Blei-Zinn-Antimonlegierungen bespricht **W. Champbell** in **Metallurgie 9, 422.**

Über das Gießen niedrigschmelzender Zink-, Zinn-, Blei- und Aluminiumlegierungen unter Druck in metallische Formen siehe **Ch. Pack, Metal Ind. 18, 410.**

Als leichtschmelzbar bezeichnet man jene hauptsächlich mit der Verwendung von Blei, Zinn, Wismut und Cadmium hergestellten Legierungen, die unter 200° schmelzen. Unter ihnen sind jene mit hohem Pb- und Sn-Gehalt die zähesten und festesten. Man kann den Schmelzpunkt von Blei, Zinn, Zink und Cadmium sowie deren Legierungen durch Zusatz von Quecksilber erniedern, doch darf dieser Zusatz, um der Kombination den Zusammenhalt zu bewahren, eine gewisse Höhe nicht überschreiten. Jedenfalls läßt sich bei wismutfreien Legierungen der Schmelzpunkt nicht unter 80°, bei bleifreien nicht unter 71°, bei den cadmiumfreien nicht unter 55° und bei den zinnfreien Legierungen nicht unter 40° herabdrücken, doch ist auch bei diesen Grenzfällen der Verwendungszweck maßgebend, da natürlich z. B. Schriftmetalle eine gewisse Härte und Druckfestigkeit bewahren müssen. **(M. Waehlert, Z. Ver. d. Ing. 1918, 517** u. **Metall 1920, 230.)**

Zur Schätzung hoher Temperaturen im Fabrikbetriebe baut man in einfacher Weise in das Ofeninnere geschlossene Gasrohre ein, in denen sich am Heizraumende eine Legierung befindet, deren Schmelzpunkt bekannt ist. Der Arbeiter kann dann aus der Beweglichkeit eines in die Legierung eingeschmolzenen Drahtes feststellen, wann die Legierung sich zu verflüssigen beginnt. Für höhere Temperaturen verwendet man Porzellanrohre. **(F. W. Skirrow,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2469.)**

Die verschiedenen Woodmetallsorten, bestehend z. B. aus 49,87 Tl. Wismut, 26,81 Tl. Blei, 13,23 Tl. Zinn und 10,13 Tl. Cadmium, lassen sich, da sie meist schon unter 70° schmelzen, nach **V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 1217** für viele Zwecke an Stelle des Quecksilbers verwenden. **[322.]**

Über diese leicht flüssigen Wismutlegierungen und ihre Zusammensetzung (Rose-, Wood-, Newton-, Lichtenberg- und Clichémetall) vom Schmelzpunkt 71—94° bestehend aus wechselnden Mengen Wismut, Blei, Zinn, Cadmium siehe auch A. L. Sweetser, Ref. in Chem.-Ztg. Rep. 1912, 208. Eine leicht schmelzbare Legierung, die sich als Abgußmetall für Münzen eignet, besteht z. B. aus 3 (6) Tl. Zinn, 13 (8) Tl. Blei und 6 (14) Tl. Wismut.

In Chem.-Ztg. 1906, 1140 bringt K. Heine die als feststehend zu betrachtenden Vorschriften zur Herstellung leichtflüssiger Legierungen, und zwar bestehen:

Lipowitz Met. aus 8 Pb, 4 Sn, 15 Bi, 3 Cd . .	**Schmelzp. 65—70°**
Newton Met. aus 5 Pb, 3 Sn, 8 Bi.	,, **93°**
Roses Met. aus 1 Pb, 1 Sn, 2 Bi	,, **95°**
Schnellot aus 1 Pb, 1 Sn	,, **185°**
Schwach Schnellot aus 1 Pb, 2 Sn	,, **171°**
Starkes Schnellot aus 2 Pb, 1 Sn	,, **224°**
Sickerlot aus 37 Pb, 63 Sn	,, **181°**

Die verschiedenen Letternmetalle werden aus Blei, Antimon, Zinn und Kupfer hergestellt; Zink darf nie vorhanden sein. Die Zusammensetzung verschiedener Letternmetalle beschreibt **Fr. Varrentrapp, Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 388.**

Zur Herstellung von Letternmetallen aus Neumetallen wird Antimon mit Blei geschmolzen, und zwar zunächst in gleichen Mengen, dann fügt man das Zinn und den Rest des Bleies hinzu. Man reinigt die geschmolzene Mischung mit etwas Kolophonium und gießt in Formen. Verwendet man jedoch alte Metalle, so muß zunächst zur Entfernung des Zinks das geschmolzene Metall mit größeren Mengen Salmiak geschmolzen werden, ebenso ist es notwendig, die Oxyde auf mühsamem Wege zu entfernen. Als Altmetalle gelangen vor allem Lötmetall, Zinnröhren, Britanniametall usw. zur Anwendung. (**Ref. in Chem.-Ztg. Rep. 1910, 612.)**

Verschiedene Letternmetalle untersuchte **F. Ulzer, Mitt. d. Techn. Gew.-Mus. Wien 1905, 226.** Eine Probe hatte z. B. die Zusammensetzung 70,52% Blei, 24,92% Antimon und 4,41% Zinn.

Einige dieser Legierungen setzen sich ferner zusammen aus 58% Blei, 26% Antimon, 15% Zinn, 1% Kupfer oder 93% Blei, 4% Antimon, 3% Zinn usw. (siehe **A. Mc. Cue** in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 399).**

Nach D. R. P. 101 020 ist eine Legierung aus 75—90% Aluminium, 2—10% Kupfer und 2—23% Zinn besonders gut als Letternmetall verwendbar.

Hartes Letternmetall erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. reinem Antimonmetall mit 3 Tl. Zinn. Will man Blei hinzusetzen, so darf dieser Zusatz höchstens 50% betragen, da ein größerer Zusatz die Legierung verschlechtert. **(Dingl. Journ. 136, 465.)**

Eine früher viel verwendete Letternmetallkomposition erhielt R. Besley, Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 954 durch Verschmelzen von je 8 Tl. Kupfer und Nickel, 5 Tl. Kobalt und 2 Tl. Wismut

mit einem verschmolzenen Gemenge von 100 Tl. Weichblei, 30 Tl. Antimon und 20 Tl. Zinn. Das **Nickel** sollte der Masse größere Härte erteilen, das **Kupfer** sie zäher machen und das **Wismut** das schnellere Erstarren der geschmolzenen Legierung befördern.

Über Herstellung galvanisch vernickelter Buchdruckerlettern, siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1494.**

Eine Legierung, die dieselbe Ausdehnung besitzt wie Schriftmetall und zur Herstellung von **Stereotypschließrahmen** dient, besteht nach **D. R. P. 52 932** aus 45 Tl. Kupfer und 55 Tl. Zink.

Eine zur Herstellung von Clichées für Holzschnitte und Druckformen geeignete Legierung besteht nach **E. Hofer-Grosjean, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1868, 127** aus 50 Tl. Blei, 36 Zinn und 22,5 Tl. Cadmium.

Eine zum Hintergießen von Galvanos und zur Herstellung von Stereotyp- und Letternmetall geeignete Blei-Antimon-Zinnlegierung läßt sich dadurch verbessern, daß man das Zinn ganz oder teilweise durch Quecksilber und das Antimon ebenso durch eine entsprechend geringere Menge Arsen ersetzt. Eine Legierung aus 99,4% Blei, 0,4% Arsen und 0,2% Quecksilber liefert auf Druckmaschinen die gleiche Anzahl von Abzügen wie eine Legierung aus 75% Blei 18% Antimon und 7% Zinn. **(D. R. P. 316 369.)**

Über Oxydation der Schriftmetalle (die Ursache soll nicht durch die chemische Zusammensetzung, sondern lediglich durch Gießart und Letternbehandlung bedingt sein), ferner über die Reinigung der Lettern nicht mit Wasser oder Natronlauge, sondern mit Terpentinöl, Petroleum usw. siehe **R. Meyer** und **S. Schuster, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, I, 121.**

Im Gegensatz zu **Schuster** ist **S. Zinberg** der Ansicht, daß die Hauptursache der Oxydation von Schriftmetallen in ihrem Bleigehalt zu suchen ist, und daß daher die gegossenen Lettern um so haltbarer sind, je weniger Blei sie enthalten. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 436.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1283** verseift man zur Herstellung eines **Reinigungspräparates** für **Buchdruckereitypen** 200 Tl. Olein mit 200 Tl. 25grād. Natronlauge in der Siedehitze und krückt in die kochende Seifenlösung eine Lösung von 100 Tl. Ammoniaksoda in 40 Tl. Wasser ein. Man kann aber auch jede stark alkalische Leimseife, z. B. eine billige Wasserglasseife, zu diesem Zweck verwenden.

Nach der mündlichen Mitteilung eines Buchdruckereibesitzers soll außer Natronlauge auch Wasserglaslösung ein sehr gutes Reinigungsmittel für Lettern sein.

Radium und Quecksilber.

Radium und Zerfallsprodukte.

317. Literatur und Allgemeines über Radium.

Curie, Frau P., Die Radioaktivität. Deutsch von P. Finkelstein. Leipzig 1912. — Meyer, St. und E. v. Schweidler, Radioaktivität. Leipzig und Berlin 1916. — Handbuch der Radiologie. Herausgegeben von E. Marx. Leipzig 1920. — Greinacher, K., Radium. Gemeinverständliche Darstellung. Leipzig 1908. — Soddy, F., Die Chemie der Radioelemente. Leipzig 1914. — Kauffmann, H., Das Radium. Stuttgart 1910. — Soddy, F., Die Natur des Radiums. Nach sechs im Jahre 1908 gehaltenen populären Experimentalvorlesungen bearbeitet Übersetzt von G. Siebert. Leipzig 1909. — Frommel, W., Radioaktivität. Leipzig 1911. — Centnerszwer, M., Das Radium und die Radioaktivität. Leipzig 1921. — Henrich, J., Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe. Berlin 1918. — Doelter, C., Das Radium und die Farben. Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe, sowie auf Mineralien. Dresden 1910. — Rutherford, E., Radioaktive Umwandelungen. Übersetzt von M. Levin. Braunschweig 1908. — Ludwig, P., Radioaktivität. (Sammlung Göschen) — Neuburger, M. C., Neuere Ergebnisse der Forschung über die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums im letzten Jahrzehnt. Stuttgart 1921. — Günther, H., Radiotechnik, Stuttgart 1921. — Fajans, K., Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. Braunschweig 1922.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften radioaktiver Körper beschreibt in leichtverständlicher Weise **C. Schiffer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2273.**

Über Radioelemente siehe das Referat über seinen Vortrag von **O. Hönigschmid, Ber. d. d. chem. Ges. 49, 1835.**

Die Gewinnung radioaktiver Körper aus Thorium beschreibt **F. Glaser** in **Chem.-Ztg. 37, 477.**

Über Radium und radiumhaltigen Ton siehe **C. Schmidt, Tonind.-Ztg. 38, 224.**

Über die **Radioaktivität** einiger typischer Böden der Vereinigten Staaten und ihre Bestimmung mit dem Apparat von **Joly** siehe **R. B. Moore**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 141.**

Die ersten Angaben über das Polonium und dessen Abscheidung aus der Pechblende von **P. u. S. Curie** findet sich in **Chem. News 48, 49.**

Die Bewertung und technische Verarbeitung der Autunite und anderer Uranglimmer auf radioaktive Materialien erörtert **F. Glaser** in **Chem.-Ztg. 36, 1166.**

Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Radioaktivität von 1906—1908 unterrichtet das gleichnamige Buch von **H. Greinacher,** Braunschweig 1908.

Über Radiochemie berichtet **O. Halen** in **Cem.-Ztg. 1920, 690.**

Für vorliegenden Abschnitt kommt nur die Gewinnung des Metalles und seiner Verbindungen und deren in beschränktem Maße mögliche technische Verwendbarkeit in Betracht.

Geschichtliches. Nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen untersuchte man auch die Strahlung der fluorescierenden und phosphorescierenden Substanzen. **Becquerel** stellte 1896 fest, daß die Uransalze (Uranpechblende) Strahlen aussenden, die den Röntgen- und Kathodenstrahlen sehr ähnlich sind, auf gegen Licht geschützte photographische Platten einwirken, durch gasförmige, flüssige und feste Körper geringer Stärke hindurchdringen. Man nannte die Strahlen Becquerelstrahlen und die Stoffe, die sie aussenden, radioaktiv. Auch beim Thor und seinen Mineralien stellte man die Strahlung fest. Im Jahre 1900 entdeckte dann das Ehepaar **Curie** das Radium und Polonium, zwei Elemente, die die Strahlen in viel stärkerem Maße aussenden als Uransalze. **Debierne** fand das radioaktive Aktinium. Die technische Verwendungsmöglichkeit der radioaktiven Elemente hinsichtlich ihrer Eigenschaft des meßbaren Atomzerfalles ist vorläufig noch nicht gegeben.

Gewinnung. Die radiumhaltigen Erze enthalten in der Tonne nie mehr als 5, höchstens 10 mg des wertvollen Elementes, so daß der metallurgische Prozeß der Radiumgewinnung ein ganz anderer ist als jener anderer Metalle. Zunächst wird aus dem Erz in einer Art Großbetrieb ein Konzentrat hergestellt, aus dem man dann im Laboratorium ein hochgrädiges Produkt und schließlich das Element selbst in Form seines Salzes gewinnt.

Als Ausgangsmaterialien für radioaktive Stoffe dienen die Uranerze: Uran-Pecherz oder Pechblende, Carnotit, Uranglimmer und das Thoriumerz Monazit. Pechblende besteht aus dem Oxyd U_3O_8 und vielen Beimengungen. Sie wird gewonnen hauptsächlich in Joachimsthal in Böhmen mit sehr wenig Thor, in Johann-Georgenstadt und Freiberg in Sachsen, in Přibram und Cornwall. Carnotit ist ein wasserhaltiges Kaliumuranylvanadat. Er enthält nicht soviel Radium wie die Pechblende, kommt aber in Amerika (Colorado und Uthah) in großen Mengen vor. Uranglimmer: Urancalcium- oder Kupferphosphate kommen mit der Pechblende zusammen vor.

Die Pechblende wird zuerst vom Uran befreit, indem die zerkleinerten Erze mit Soda geröstet und dann zuerst mit Wasser, später mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt werden. Das Uran geht in Lösung und es hinterbleibt der „Rückstand", aus 10 000 kg Pechblende etwa 3000 kg, der etwa $1^1/_2$ mal so radioaktiv ist als die Pechblende. Der Rückstand enthält das Radium als Sulfat, Sulfate des Bleies, Calciums usw., Silicate und Verbindungen von As, Pb, Bi, Co, Fe, Cu, Zn, Al, Mn, Se, Nb, Ta, Vd, seltene Erden. Der Rückstand wird mit starker Natronlauge ausgekocht, dabei gehen Blei, Aluminium, Calcium, Kieselsäure und teilweise Schwefelsäure in Lösung. Der Rückstand wird mit Wasser gut ausgewaschen und mit Salzsäure behandelt: neben anderen Metallen gehen Polonium und Aktinium in Lösung. Im Ungelösten bleiben unter anderem Radium und Barium als Sulfat. Es wird mit konzentrierter Sodalösung gekocht, um die Sulfate in Carbonate zu verwandeln. Man filtriert, wäscht und löst in reiner Salzsäure. Die Lösung, die neben Ra, Ba und anderen Metallen noch Polonium und Aktinium enthält, wird mit H_2SO_4 gefällt, wobei Po und Ac zum Teil zurückbleiben. Das resultierende „Rohsulfat" (aus 10 000 kg Pechblende: 30—60 kg Rohsulfat) enthält immer noch Po und Ac und ist zehnmal aktiver als Pechblende. Das Rohsulfat wird wieder in Carbonat und Chlorid übergeführt. Aus dieser Chloridlösung wird Polonium mit Schwefelwasserstoff, Aktinium mit Ammoniak gefällt. Die Stoffe des Filtrates werden wieder in Carbonate und Chloride verwandelt, mit konzentrierter reiner HCl mehrmals zu Rohchlorid eingedampft, worauf man durch langsame fraktionierte Krystallisation Barium und Radium trennt, da $BaCl_2$ erheblich leichter löslich in Wasser ist als Radiumchlorid. Noch besser geht die fraktionierte Krystallisation mit den Bromiden. Durch diesen äußerst umständlichen Darstellungsprozeß erhält man aus 10 000 kg Uranpecherz etwa 1 g reines Radiumsalz.

Radioaktive Körper werden in der Medizin verwandt, zu Bestrahlungszwecken namentlich Radium- und Mesothoriumpräparate bei Krebs, Gelenk- und Herzerkrankungen, Affektionen des Blutes, Neuralgien usw., sowie als Emanation für Tonik- und Badekuren, Injektionen usw. Radioaktive Stoffe werden als Düngemittel, als Leuchtmasse für Uhren und Kompasse benutzt. Der Wirkungsgrad radioaktiver Leuchtfarben ist zwar etwa 10 mal so groß wie der der elektrischen Glühlampe, doch stellen sich die Kosten für die Beleuchtungseinheit natürlich wesentlich höher. **(Farbe u. Lack 1920, 155.)** **Szilard** verwendet radioaktive Stoffe als Belag für Blitzableiterspitzen. **(Die Naturwissenschaften 1914, 973.)**

Von großer theoretischer Bedeutung hinsichtlich der Umwandlung oder Verwendung von Energiearten ist die von **Stromeyer** beobachtete Tatsache, daß radioaktive Beimengungen enthaltendes Wasser sich leichter in seine Bestandteile zerlegen läßt als reines Wasser. Dadurch ergibt sich der Ausblick, daß es gelingen könnte mit relativ geringer Energie Wasser zu zersetzen, bei der späteren Verbrennung des Wasserstoffes jedoch die volle Energie nutzbar zu machen, so daß ein technisch verwertbarer Energieüberschuß gewonnen würde. **(Chem.-Ztg. 1922, 347.)**

Über die nutzbaren Radiumvorräte der Erde, die mit allen abbauwürdigen Reserven auf etwa 425 g bewertet werden können, siehe **W. Petraschek, Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 7, 165.**

Seit der Entdeckung des Radiums (1896) sind etwa 160 g Radium gewonnen worden im damals geschätzten Wert von 4 Milliarden Mark. Nur 5—6 g sind in den Händen von Forschern und Gelehrten, der Rest befindet sich im Gebrauch der Krankenhäuser. **(Chem.-Ztg. 1922, 376.)**

Der Verkaufspreis von Radiumbromid betrug im Jahre 1915 in den Vereinigten Staaten zwischen 120—160 000 Dollars für 1 g, gegen einen Gestehungspreis von 36 000 Dollars.

318. Carnotit- und Pechblendeaufarbeitung. Rohsulfat.

Die ursprüngliche Art der Extraktion von Radiumsalzen aus Pechblende und Carnotit schildert G. **Kroupa** in **Osterr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1904, 107.**

Den genauen Gang der Verarbeitung von Uranpecherzrückständen auf Radium, beginnend mit dem Kochen des Erzmehles mit Ätznatron und endigend mit der fraktionierten Krystallisation und Aufarbeitung des Rohsulfates, erläutern **L. Haitinger** und **K. Ulrich** in **Wien. Monatsh. 1908, 485.**

Über die Uran- und Radiumgewinnung in den Vereinigten Staaten aus Pechblende, bei deren Verarbeitung nach neuen Anreicherungsverfahren auch noch Erze Verwendung finden können, die nur 0,5% U_3O_8 enthalten, und die bei weitem vorwiegende Verarbeitung der Carnotiterze auf Radium und Uran nach den verschiedensten Verfahren siehe **K. Pietrusky** nach dessen Ausführungen in **Glückauf 51, 749** im Jahre 1914 von der Standard Chemical Co. 22 400—24 200 mg reines Radiumbromid, entsprechend 12—13 g metallischem Radium, gewonnen wurden.

Über die Carnotitindustrie, die Scheidung von Uran und Vanadium und die Gewinnung des Radiums aus dem Uran siehe das Referat über eine Arbeit von **S. Fischer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 126. Fischer** kritisiert die verschiedenen sauren oder basischen Extraktions- oder Aufbereitungsverfahren des Minerales nach **A. P. 880 645, 1 015 469, 1 049 330, 1 050 796, 1 054 102, 1 049 145** und kommt zu dem Schluß, daß bei der Behandlung von Urankonzentraten mit Barium zur Gewinnung des Radiums gute Resultate erzielbar sind. Auf 2 600 000 Gewichtsteilen Uran erhält man 1 Tl. Radium.

Ein Anreicherungsverfahren der wertvollen Bestandteile von Carnotiterzen gründet sich auf die Beobachtung, daß der wertvolle vanadium-, uran- und radiumhaltige Bestandteil des Erzes sich als Überzug auf dem Muttergestein vorfindet, so daß man durch geeignetes Abschaben der Kruste und folgendes Suspendieren in Wasser das Konzentrat sammeln und trocknen kann, wobei sich ein Verhältnis des ursprünglichen zum angereicherten Material wie 3 : 1 ergibt. **(S. Fischer,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 413.)**

Nach ausführlichen Angaben von **Haitinger** und **Ulrich** im **Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. II a, 117, 619,** über die von ihnen angewendeten Methoden der Verarbeitung von Pechblende (Olaryerze) geht hervor, daß zur Verarbeitung von 10 t Rückstand aus 30 t Pechblende, die einen Gehalt von 54,2% U_3O_8 zeigte, zwei Jahre nötig waren und einen Gewinn von 3 g Radiumchlorid brachten. In **J. Soc. Chem. Ind. 33, 229** beschreibt **S. Radcliff** die Methoden, die angewendet wurden, und bringt überdies genaue spektrographische Untersuchungen des Erzes und seiner einzelnen Bestandteile und das Resultat der Untersuchungen über die radioaktiven Eigenschaften dieser Produkte.

Zur Darstellung von radiumreichen Rohsulfaten verschmilzt man die aus radiumhaltigen Stoffen durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgendes Waschen mit Wasser erhaltenen Rückstände mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien oder kocht sie mit hochkonzentrierten alkalischen Lösungen längere Zeit unter Druck. Nach dem Auswaschen und Filtrieren verbleibt dann ein Rückstand, der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Filtrieren ein reiches Radiumrohsulfat ergibt, da nach vorliegendem Verfahren etwa die Hälfte der das Radium begleitenden Stoffe durch Behandlung mit den sauren Agenzien, durch die Alkalien der größte Teil der übrigen Körper entfernt wird. Man vermag so in wenigen Tagen große Quantitäten auch armer Uranerze bis zum Rohsulfat zu verarbeiten. **(D. R. P. 254 241.)** Nach einer Abänderung verfährt man so, daß man das Rohmaterial zunächst mit Ätzalkalien verschmilzt, den nach dem Waschen und Filtrieren erhaltenen Rückstand mit etwa derselben Menge konzentrierter Schwefelsäure bis zur Erzielung gleichmäßiger Graufärbung auf höhere Temperatur erhitzt, worauf man nach dem gründlichen Auswaschen mit Wasser und Filtrieren die radiumreichen Rohsulfate auf dem Filter zurückbehält. **(D. R. P. 263 330.)**

Zur Abscheidung von Radium, Uran und Vanadium aus Carnotit röstet man das zerkleinerte und angereicherte Erz bei Gegenwart von Salz und Wasserdampf und extrahiert das Vanadium mit Wasser, dem man etwas Soda zusetzt, um die gebildeten Chloride des Radiums und Bariums in unlösliche Carbonate überzuführen. Aus dem Rückstand gewinnt man mit verdünnter Schwefelsäure das Uran und einen Rest von Vanadium und scheidet letzteres aus den Extrakten als Bleivanadat ab. Den verbliebenen Erzrückstand verschmilzt man mit Natriumcarbonat, entfernt aus der Schmelze die wasserlöslichen Salze, zersetzt die unlöslichen Carbonate mit Salzsäure, scheidet mit Schwefelsäure die Sulfate des Radiums und Bariums aus, röstet das getrocknete Sulfatgemisch unter Zusatz von Koks und reinem Kochsalz und extrahiert aus dem Röstprodukt die Chloride des Bariums und Radiums mit Wasser. **(A. P. 1129 029.)**

Zur Aufarbeitung komplexer Carnotiterze röstet man das zerkleinerte Material und behandelt es mit Schwefelsäure, wobei das gesamte Radium mit dem Barium unlöslich bleibt, während das gesamte Uran und 90% des Vanadins in Lösung gehen. In dem Falle, als man das geröstete, noch warme Erz bei etwa 80° mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,3 behandelt, ist die Extraktion des Urans und Vanadins in etwa 40 Minuten beendet. Die beiden Metalle werden aus den erhaltenen Lösungen wie üblich gewonnen, während man zur Gewinnung des Radiums die verbleibenden Rückstände durch fortgesetzte Laugung mit Wasser von sämtlichen löslichen Sulfaten und von der Schwefelsäure befreit und sie dann zur Gewinnung von Barium- und Radiumcarbonat mit sodahaltiger Ätznatronlauge behandelt. Die carbonathaltigen ausgewaschenen Rückstände versetzt man mit Salzsäure, fällt aus der erhaltenen salzsauren Lösung Barium und Radium mit Schwefelsäure, führt die Rohsulfate wieder in Chloride über und trennt und konzentriert nun weiter wie üblich. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 576.**) Vgl. ebd. **29, 179.**

Nach dem von **H. M. Plum** ausgearbeiteten Verfahren der Extraktion und Trennung der radioaktiven Bestandteile des Carnotits (6% Vd, 4% U und 4% Fe) extrahiert man das Uran durch kochende Sodalösung und scheidet es als Uranylnatriumcarbonat ab, während der sodaunlösliche Rückstand zur Gewinnung von Radium, Aktinium und Radioblei mit Salzsäure, Salpetersäure bzw. Schwefelsäure behandelt wird. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 110.**)

Zur Aufarbeitung des Carnotits extrahiert man zunächst mit heißer Salpetersäure das gesamte Uran und Radium und 50% des Vanadins, neutralisiert die filtrierte Lösung mit Natronlauge, fällt mit Bariumchlorid und Schwefelsäure in bestimmter Weise die Radium-Bariumsulfate, filtriert, wäscht aus, behandelt mit verdünnter Natronlauge, trocknet und führt den Niederschlag ohne weitere Reinigung in die Chloride über. Er enthält dann etwa 1 mg Radium im Kilogramm. Zur Reduktion der Sulfate erhitzt man sie mit 20% ihres Gewichtes reinster Holzkohle, 7—8 Stunden im Graphittiegel auf 800°, löst das Radium-Bariumsulfid in reiner Salzsäure, unterwirft den Rückstand der gleichen Behandlung und erhält so einen zweiten Rückstand, der nur 1—2% vom ursprünglichen Sulfatgemisch beträgt, Blei und andere Verunreinigungen enthält und durch Schmelzen mit Soda aufgearbeitet wird. Die saure Radium-Bariumchloridlösung wird dann fraktioniert krystallisiert, worauf man das Radiumchlorid über das Bromid wieder in das Chlorid umwandelt und so reinigt. **(C. L. Parsons und Mitarbeiter, J. Ind. Eng. Chem. 8, 48.)** Es werden nach dieser Methode täglich $3^1/_2$ t Erz verarbeitet, so daß im Oktober 1915 nahezu 5 g Radium, darunter 25 g gebrauchsfähiges Radiumbromid hergestellt waren. Die Gestehungskosten stellten sich für 1 g Radium auf 40 000 Dollar, während der Marktpreis 120 000 Dollar betrug. Vgl. **E. P. 16 228/1915.**

Zur Radiumextraktion unterwirft man amerikanische Pechblendeerze der **Chloration**. Bei der Erhitzung des Erzes im Chlorstrom verflüchtigen sich Eisen und Uran als Chloride und mit ihnen geht auch das Radiumchlorid über, das in den Krystallkrusten der kälteren Apparatteile ebenfalls zur Ablagerung gelangt. Durch Wasserlaugung gehen die Radiumverbindungen größtenteils in Lösung und werden durch etwas Bariumchlorid und die äquivalente Menge Schwefelsäure abgeschieden. Ebensowohl im unangegriffenen Erzrückstand wie in der Fällungslösung sollen nur äußerst geringe Mengen Radium zurückbleiben. **(R. Cable** und **H. Schlundt,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 435.)**

Zur Herstellung von an Radium angereicherten Rückständen erhitzt man die Rohmaterialien im innigen Gemenge mit Kalk oder Kalkstein und Kochsalz oder Calciumchlorid oder anderen Halogensalzen einige Stunden auf Rotglut, extrahiert die Masse sodann mit Wasser, sulfathaltiger Soda und schließlich mit sulfathaltiger Salzsäure und wäscht schließlich mit Wasser nach, so daß der größte Teil der das Radium begleitenden Stoffe entfernt wird, während die radiumreichen Rückstände zurückbleiben. **(D. R. P. 296 132.)**

319. Adsorptionsanreicherung, Radium aus Quellen. — Salze und Metall.

Zur Darstellung, Isolierung und Anreicherung von Radium verrührt oder schüttelt man die die radioaktiven Stoffe enthaltenden Lösungen, also z. B. Quellwässer, Fabrikationsrückstände u. dgl. mit kolloiden Stoffen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, trennt die Kolloide von den Lösungen, entfernt die adsorbierende Substanz, je nach ihrer Natur, durch Verbrennen oder Verflüchtigung und erhält so ohne langwierige chemische Trennungs- und Fraktionsoperationen die radioaktiven Stoffe in konzentriertem Zustande. **(D. R. P. 243 736.)** Nach dem Zus.-Pat. verfährt man zur Darstellung, Isolierung und Anreicherung von Radium durch Adsorption aus neben den radioaktiven Stoffen Barium enthaltenden Lösungen mit Mangansuperoxyd in folgender Weise: Je nach den Fällungsbedingungen vermag 1 Mol. Mangansuperoxydhydrat $^1/_2$—$^1/_8$ Mol. Bariumsalz zu adsorbieren und zugleich bei dieser Adsorptionskapazität von 20—40% des Bariums aus Radium-Bariumchloriden, deren Radiumgehalt zwischen 10^{-7} und 10^{-2} liegt, überdies 80—100% des vorhandenen Radiums. Verwendet man also soviel Mangansuperoxydhydrat, daß 40% des vorhandenen Bariums zugleich mit dem gesamten vorhandenen Radium adsorbiert werden, so kann man durch zehnmalige Wiederholung des Verfahrens den Bariumgehalt auf etwa $^1/_{10000}$ g seines ursprünglichen Wertes herabsetzen. Man scheidet dann das Mangansuperoxyd von der Flüssigkeit, bringt das an ihm adsorbierte radioaktive Salz in Lösung und wiederholt das Verfahren an dieser Lösung, bis die gewünschte Radiumanreicherung erreicht ist. Man kann das Mangansuperoxydhydrat in der Radiumlösung selbst erzeugen, in dem man Permanganate

und Manganchlorür als reduzierenden Stoff einführt, wobei sich der weitere Vorteil ergibt, daß letzteres bei der nachfolgenden Trennung der adsorbierten Radium-Bariumsalze vom Adsorbens stets wieder regeneriert werden kann. **(D. R. P. 276 071.)**

Zur Trennung von Radium und Barium behandelt man an Kolloide adsorbierte Radium- und Bariumverbindungen z. B. eine Braunsteinadsorption mit solchen Elektrolytlösungen, die wie Aluminium-, Ammonium- und Kaliumchloridlösungen eine stärkere Desadsorption der einen Komponente, und somit eine Anreicherung des Kolloides mit der anderen Komponente bewirken. Das Braunsteinendprodukt enthält nach der Behandlung mit Aluminiumchloridlösung 12,5%, mit Salmiaklösung 64,7% und mit Kaliumchloridlösung 57,31% des Radiums. **(D. R. P. 311 260.)**

Zur Gewinnung der radioaktiven Bestandteile aus Quellen oder Flüssigkeiten leitet man das Wasser durch ein aus Alkalizeolithen gebildetes Filter, das unter Basenaustausch fast den gesamten Radiumgehalt des Wassers an sich zieht. Die so erhaltenen Radiumzeolithe können dann ohne weiteres für Bestrahlungszwecke verwendet werden. **(D. R. P. 280 694.)**

Über die Darstellung der reinen Radiumsalze durch fraktionierte Krystallisation siehe das Referat aus dem Abschnitt des oben erwähnten Buches von Frau **P. Curie**, in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 343.**

Zur Anreicherung und Trennung Radium- und Mesothorium enthaltender radioaktiver Substanzen unterwirft man an Stelle der bisher verwendeten leicht löslichen Chloride und Bromide die in der Kälte schwerlöslichen Bromate, Pikrate und Ferrocyanide der radioaktiven Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln der fraktionierten Krystallisation. **(D. R. P. 264 901.)**

Radiumbromid neigt ebenso wie Urannitrat in Berührung mit Feuchtigkeit zu explosionsartigen Zerstäubungen, die besonders schädigende Wirkung auf die Augen des Experimentierenden ausüben. **(B. Jost, Chem.-Ztg. 36,** 138 und **W. N. Iwanow,** ebd. 297.)

Zur Darstellung des metallischen Radiums verfuhren Madame **Curie** und **Debierne** in Anlehnung an die Guntzsche Methode der Bariumdarstellung in der Weise, daß sie reines Radiumchlorid in Lösung mit einer Quecksilberkathode und einer Platiniridiumanode elektrolysierten und das flüssige, Wasser kräftig zersetzende Radiumamalgam zunächst trockneten. Zu seiner Zersetzung wurde das Amalgam unter den Druck gesättigten Quecksilberdampfes übersteigendem Wasserstoffdruck im Quarzrohr destilliert, wobei der Wasserstoff zuerst über ein hocherhitztes Platinfilter geleitet wurde. Man erhielt bei langsam über 270°, dem Destillationspunkt des Quecksilbers, bis auf 700° steigender Temperatur fast reines, metallisch glänzendes Radium, das sich von dem vorher im Wasserstoffstrom reduzierten Eisenschiffchen nur durch Abmeißeln entfernen ließ. Das Metall wird an der Luft schwarz, zersetzt Wasser sehr kräftig und besitzt die seiner Menge entsprechende Aktivität. Weitere Eigenschaften des Metalles und der radioaktiven Elemente überhaupt bringt **B. Szilard** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2431.** Vgl. **Chem. Ztg. 34, 969.**

320. Radiumzerfallsprodukte (Thorium X, Mesothorium, Radiothor), Abscheidung und Reinigung.

Auf dem Zerfallswege des Thoriums, das wegen seiner vom technischen Standpunkt aus wichtigen Beziehungen zum Cer und zum Gasglühlicht dort eingereiht wurde **[409 ff.]**, tritt als erstes der bisher bekannten Umwandlungsprodukte das Mesothorium auf, dem sich Radiothor und Thorium X anschließen. Sie sind sämtlich dem Radium zum mindesten nahe verwandt, so daß sie mit dem Radium zugleich behandelt werden, nicht zuletzt auch aus dem Grunde, weil das Endprodukt der Thoriumzerfallsreihe das Wismut (siehe vorigen Abschnitt) sein dürfte.

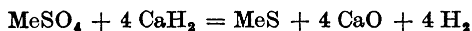
Zur Abscheidung und Anreicherung eines sich dem Thorium X in seiner Aktivität ähnlich verhaltenden Körpers aus Monazit behandelt man den aus sauren Monazitlösungen gefällten Thoriumphosphatniederschlag noch feucht mit verdünnter, oder nach dem Trocknen mit starker Schwefelsäure, erhitzt den durch Schwefelsäure abgeschiedenen Stoff mit Alkalihydroxyd oder -carbonat, löst so einen großen Teil der Verunreinigungen heraus und gewinnt in dem unlöslichen Anteil eine starke Anreicherung einer noch unbekannten Aktivität, die ebenso wie das Thorium X eine Halbwertdauer von etwa 4 Tagen hat. **(D. R. P. Anm. G. 38 364, Kl. 12 m.)**

Zur Abscheidung von Mesothorium- und Radiumsalzen bei der Gewinnung von Thorium aus thoriumhaltigen Mineralien setzt man der zur Aufschließung z. B. des Monazitsandes dienenden konzentrierten Schwefelsäure so viel Bariumsalzlösung zu, als zur vollständigen Unlöslichmachung der radioaktiven Substanzen nötig ist. Das Radium-Mesothorium-Bariumsulfat geht auf diese Weise nicht in Lösung und ist fast quantitativ in dem bei der erwähnten zweiten Verdünnung abgeschiedenen Rohthorphosphat enthalten, während dann, wenn man keine Bariumsalze zusetzt, etwa 60% des Radiums und Mesothoriums in Lösung gehen. Im letzteren Falle würde darum, der größeren Flüssigkeitsmenge entsprechend, Barium-Radium-Mesothoriumsulfat gelöst werden, wobei noch zu beachten ist, daß die Löslichkeit des Sulfates in verdünnten Cer- und Didymsalzen erheblich größer ist als in reinem Wasser. **(D. R. P. 269 541.)**

Zur Abscheidung von Mesothorium und Thorium X setzt man dem thoriumhaltigen, mit Schwefelsäure aufgeschlossenen verdünnten Material Bleisalze zu, dekantiert, filtriert, wäscht den Niederschlag mit Schwefelsäure und Wasser, behandelt das aktive Bleisulfat mit Sodalösung, wäscht mit Sodalösung und Wasser nach, löst den Rückstand in Salzsäure und fällt mit Schwefelwasserstoff nur schwach aktives Schwefelblei aus, während sich das sämtliche Thorium X im Filtrat befindet. Die Adsorptionsfähigkeit des Bleisulfates für radioaktive Körper ist somit ein bequemeres Mittel für deren Abscheidung aus Salzlösungen, als die Anwendung der Bariumsalzmethode. **(D. R. P. 272 429.)** Vgl. **F. Glaser, Chem.-Ztg. 37, 1105.**

Zur Gewinnung von Thorium X bereitet man zunächst nach **A. Müller (Ber. 39, 2857)** eine kolloidale Thoriumoxydlösung in der Weise, daß man aus einer konzentrierten Thoriumnitratlösung, die neben Thorium auch Radiothorium und Thorium X enthält, mit Ammoniak Thoriumhydroxyd ausfällt, den Niederschlag auswäscht und mit wenig thoriumnitrathaltigem Wasser digeriert. Dialysiert man nun diese Lösung, so kann man durch fortgesetzte Auffüllung mit destilliertem Wasser, das zur Bildung immer neuer Mengen Thorium X aus dem im Thoriumoxyd enthaltenen Radiothorium Anlaß gibt, dem Dialysator in regelmäßigen Zeitabschnitten, gleichartige, sehr reine und hochprozentige Lösungen von Thorium X entziehen. **(D. R. P. 278 121.)**

Zur Aufarbeitung der Rohsulfate von Radium, Mesothorium und Thorium mischt man die Sulfate mit Calciumhydrid, entzündet das Gemisch mittels Zündmitteln, wobei es ohne äußere Wärmezufuhr reduziert wird, und extrahiert die Masse mit verdünnter Salzsäure. Die nach der Gleichung



$$MeSO_4 + 4\,CaH_2 = MeS + 4\,CaO + 4\,H_2$$

verlaufende Reaktion führt wegen des entstehenden Wasserstoffes, der außerdem auch nicht im Reaktionsgemisch selbst verbrennt und so das entstehende Sulfid während der höchsten Erhitzung vor Oxydation schützt, zu einem pulverigen bzw. leicht pulverisierbaren Produkt. **(D. R. P. 274 874.)**

Zur Aufarbeitung von Radium bzw. Mesothorium enthaltenden Sulfatgemischen erhitzt man sie in innigem Gemenge mit Calciumcarbid unter Luftabschluß auf helle Rotglut, wodurch die Sulfide des Radiums bzw. Mesothoriums gebildet werden, und extrahiert dann die Masse mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure, in denen das aus dem vorhandenen Bleisulfat gebildete Schwefelblei ebensowenig löslich ist, wie die in den Rohsulfaten enthaltene Kieselsäure. Diese wird bei der hohen Temperatur entweder unlöslich oder wird zu elementarem Silicium reduziert, verliert jedenfalls ebenso wie das Schwefelblei die Eigenschaft wesentliche Mengen Radiumsalz zurückzuhalten, auf welcher Tatsache die Ausführbarkeit des Verfahrens beruht. Die gleichzeitig aus vorhandenen Sulfaten gebildeten Eisen-, Magnesium- und Erdalkaliverbindungen geben mit der verdünnten Salzsäure Chloride von denen man das reine Radium-Bariumchlorid bzw. Radium-Mesothorium-Bariumchlorid durch Behandlung der Rohchloride mit Schwefelsäure und durch Überführung der dabei entstehenden Sulfate über die Carbonate in reine Chloride trennt. **(D. R. P. 278 260.)**

Zur Gewinnung von Radiothor schlägt man es aus seinen Lösungen oder aus den filtrierten wässerigen Laugen, die von der Säureaufschließung von Mesothorstoffrückständen erhalten werden, mit Strömen mittlerer Stärke und Spannung auf der Kathode nieder. Für spezielle Zwecke wird diese in Draht-, Blech- oder Plättchenform ausgebildet. **(D. R. P. 269 501.)**

Zur Herstellung eines zur Gewinnung von Thorium X-Lösung geeigneten Radiothorpräparates fällt man aus einer gereinigten, neutralen Radiothorlösung, die nur geringe Mengen von Edelerden enthält, das Radiothor als nach kurzer Zeit leicht filtrierbares Superoxydhydrat mit Wasserstoffsuperoxyd. Aus dem Niederschlag löst man das jeweilig gebildete Thorium X zweckmäßig in der in **D. R. P. 247 491** beschriebenen Vorrichtungen wie üblich mit dünner Kochsalzlösung heraus. **(D. R. P. 279 956.)**

Zur Gewinnung von Radiothor oder radiothorhaltigen Stoffen, die zur Herstellung von thor-X-haltigen Lösungen verwendet werden, dampft man das mit Ammoniak gefällte Radiothor zusammen mit den Ammoniumsalzen zur Trockne und entfernt letztere durch wiederholtes Waschen mit destilliertem Wasser oder verdünnter kohlensäurefreier Kochsalzlösung bzw. läßt das Wasser oder die Kochsalzlösung dann so lange in Berührung mit dem gewonnenen Radiothor, bis sich in ihr eine genügende Menge Thorium X gebildet hat. **(D. R. P. 269 692.)**

321. Radium und -Emanation, technische Verwendung.

Über eine eigenartige Anwendung der Radioaktivität zur Bierverbesserung siehe **D. R. P. 235 173.**

Zur Herstellung wirksamer Radiumpräparate taucht man Celluloid in eine Lösung von Radiumsalz in Ätheralkohol oder einen anderen, in dem Lösungsmittel erweichenden Stoff in die betreffende Radiumlösung und erhält so eine dünne, wirksame Schicht, die noch einen Kollodiumhaut- oder einen anderen Überzug erhält, der für die Radiumstrahlen durchlässig ist. **(D. R. P. 165 501.)**

Die Bauart einer emanationsentwickelten Kapsel aus Celluloid ist in **D. R. P. 351 093** beschrieben.

Zur Gewinnung von gasförmigen Emanationen der Radioelemente erwärmt man die emanationshaltigen Flüssigkeiten, wobei die Emanationsgase sich bei der Kondensation der ent-

stehenden Dämpfe unter Rückfluß mit verflüchtigen und nicht mit der sich kondensierenden Flüssigkeit niedergeschlagen werden. **(D. R. P. 226 804.)**

Zur Herstellung radioaktiver Krystalle fängt man Emanation in Wasser auf und setzt dieses mit Krystallwasser krystallisierenden Substanzen nach ihrer Entwässerung als Ersatz des Krystallwassers zu. Das Produkt ist verhältnismäßig lange haltbar. **(D. R. P. 209 853.)** Weiter ausgebildet kann man das Verfahren auch so ausführen, daß ganz oder teilweise entwässerte, mit Krystallwasser krystallisierende Substanzen mit radiumhaltigem Wasser zusammengebracht werden und so krystallisieren. Man erhält demnach nicht nur Emanations-, sondern auch radiumhaltige Krystalle, deren Grundsubstanz ein Salz von bestimmtem Heilwert sein kann. **(D. R. P. 211 872.)**

Über die Emanationsentnahme aus Flüssigkeiten siehe **A. Becker, Chem.-Ztg. 1920, 751.**

Zur Herstellung von radioaktivem Kaliumchlorid setzt man mit Salzsäure schwach befeuchtetes Chlorkalium in einem luftdicht verschließbaren Kasten auf einer negativ geladenen Metallplatte ausgebreitet, Radiumemanationen aus, die man zwischen die so erhaltene Kathode und die parallel zu ihr oberhalb angeordnete Anodenplatte aus einer mit hochaktivem Radiumpräparat gefüllten Retorte einleitet. **(D. R. P. 310 481.)**

Ein Verfahren zum Anreichern von Flüssigkeiten mit Radiumemanation in besonderer mit einer porösen (Kieselgur-)Masse beschickter Apparatur ist in **D. R. P. 209 266** beschrieben.

Durch Verdampfen des Lösungsmittels aus einem Gemenge von zu aktivierendem Grundstoff und einer Lösung radioaktiver Stoffe erhält man feste Elektrizitätsleiter. **(D. R. P. 345 265.)**

Zur leichteren Handhabung schließt man die radioaktive Substanz in einen porösen, für Emanation durchlässigen, z. B. aus Kieselgur hergestellten Behälter ein, und vermeidet so den Verlust an aktivem Stoff. **(D. R. P. 247 491.)** Nach dem Zusatzpatent besteht die in den porösen Behälter aus inertem Material eingebettete aktive Substanz aus einem Stoff, dessen erstes Zerfallsprodukt die Muttersubstanz der Emanation der betreffenden Substanz ist, wobei die Muttersubstanz der Emanation eine von der in dem Behälter vorhandenen aktiven Grundsubstanz verschiedene Löslichkeit besitzt. **(D. R. P. Anm. R. 25 375, Kl. 21 g.)** Die Benützung geschieht wie in **D. R. P. 209 266** angegeben ist.

Zur Gewinnung, Isolierung und Anreicherung von radioaktiven Emanationen durch Adsorption auf Stoffen mit großer Oberfläche bringt man Radiumpräparate in luftdicht abgeschlossenen Gefäßen mit trockenem, pulverigem Kieselsäuregel zusammen bis das radioaktive Gleichgewicht erreicht ist, und ersetzt nach Maßgabe des Verbrauches der Adsorptionspräparate diese ganz oder teilweise durch neue Mengen des Adsorbens. Man braucht nach diesem Verfahren, bei dem die emanierenden teuren Präparate erhalten bleiben, nur das Adsorbens zu ersetzen und kann die Menge der anzuwendenden Emanation durch einfaches Abwägen der frisch dem Gefäße entnommenen Adsorptionspräparate bestimmen. **(D. R. P. 270 705 und D. R. P. Anm. E. 17 493, Kl. 12 m.)**

Zur Herstellung poröser radioaktiver Körper tränkt man festes, poröses Material mit der Lösung von Radium oder einem radioaktiven Salz, behandelt dann mit einer Sulfatlösung als Fällungsmittel, erwärmt und wiederholt das Verfahren evtl. zur Erzielung einer höheren Radioaktivität. **(E. P. 3277/1915.)**

Über radioaktive Leuchtfarben siehe **Chem. Techn. Ind. 1916, 17/18, 2—4.**

Nach **K. Endell, Sprechsaal 1911, 185** gibt ein Gemenge von 0,125 g Calciumwolframat, 0,00012 g Thorium und 0,125 g Bleifluß (70 g Pb_3O_4 — 10 g SiO_2 — 20 g B_2O_3) auf Porzellan aufgeschmolzen eine selbstleuchtende, im Dunkeln ein fahl grünlichgelbes Licht ausstrahlende Farbe, die sich jedoch nur 1 Tag hält, da das Thorium zerfällt. Durch Ersatz des Thoriums durch Radiumoxyd würden unvergänglich leuchtende, jedoch auch sehr teuere Glasuren erzielt werden. Ein Zusatz von Vanadinsäure oder Uranoxyd bewirkt kein Leuchten.

Über die Herstellung radioaktiver Gegenstände durch Erhitzen von 300 kg Glas-, Metall-, Ton- oder Porzellanpulver oder -Teig mit 0,0005 g Radiumsalz auf 200—250° siehe **F. P. 455 354.**

Über die Herstellung radioaktiver keramischer Erzeugnisse, durch Verarbeiten gewisser Tone mit Uranpechblende oder den Rückständen aus der Uranfabrikation, siehe die Ausführungen von **C. Schmidt in Chem.-Ztg. 1914, 310.** Vgl. **D. R. P. 246 290.**

Zur Herstellung radioaktiv leuchtender Materialien und Fabrikate überzieht man die Stoffe zuerst mit Sidotblende [424] bzw. Zinksulfid oder einer sonstigen Leuchtmasse und dann erst mit den gelösten radioaktiven Substanzen. Durch die Vorbehandlung wird an letzteren gespart. **(D. R. P. 324 875.)** Nach vorhergehender Belichtung leuchten z. B. so behandelte Zifferblätter mehrere Stunden bis zum Abklingen der Phosphorescenz sehr stark und dann wesentlich schwächer, nur unter dem Einfluß der radioaktiven Substanz. **(G. Berndt, Prometheus 27, 793.)**

Über den Helligkeitsabfall radioaktiver Leuchtfarben siehe **G. Berndt, Zeitschr. f. techn. Physik I, 102.**

Quecksilber.

322. Geschichte, Vorkommen, Eigenschaften, Verwendung, Statistik.

Die ältesten Spuren der Kenntnis von Quecksilber weisen nach Aegypten, wo das Metall in Gräbern bei Kurna aus dem 16.—15. Jahrhundert vor Chr. nachgewiesen wurde. Der alten Welt war Quecksilber um 300 v. Chr. bekannt. Die Griechen nannten das wegen seiner besonderen Eigenschaften auffallende Metall *ἄργυρος χυτός*-flüssiges Silber; die Römer bezeichneten es als argentum vivum. Letzterem Ausdruck ist das deutsche Wort Quecksilber nachgebildet. Antike Fundorte waren Spanien, Syrien und Aethiopien. Dioskorides (50 n. Ch.) und Vitruv beschreiben schon eine Darstellungsweise des Quecksilbers aus Zinnober im Glühofen; den Indern war die Gewinnnng reinen Quecksilbers durch Erhitzen von Zinnober mit Kalk ($4\ HgS + 4CaO = 3CaS + CaSO_4 + Hg$) geläufig. Sie schrieben ihm zahlreiche übernatürliche Wirkungskräfte zu. Im Mittelalter lenkte das Quecksilber wegen seines metallischen Habitus und seiner sonstigen chemischen Eigenschaften, besonders seiner Flüssigkeit und Verdampfbarkeit, die Aufmerksamkeit der Alchemisten auf sich. Sie nannten es „mercurius" und sahen in ihm den wirkungskräftigen Rohstoff, die prima materia, aus der mit Hilfe übernatürlicher, in mystische Formeln gekleideter Kräfte Gold und Silber herzustellen wären. So sehr sich diese Hoffnung als trügerisch erwies, so brachte doch das häufige Arbeiten mit dem Metall manche Entdeckung seiner Legierfähigkeit, überhaupt seines chemischen Verhaltens gegenüber anderen Agentien. Das Metall diente als Lösungsmittel für Gold, zum Vergolden von Silber und Kupfer; der Zinnober als Farbe.

Die Gewinnung und Industrie des Quecksilbers in Europa wurde durch das Auftreten der Syphilis in die Wege geleitet. Die häufige Beschäftigung mit dem Metall führte zur Entdeckung seiner Amalgamationsfähigkeit und damit zu seiner Einführung in die chemische Industrie, ebenso wie auch das Entstehen der Jodindustrie der Anwendung des Jodkaliums als Antiluetikum zu verdanken ist. **(A. Binz, Chem. techn. Wochenschr. 1919, 121.)**

Der Quecksilberverbrauch dehnte sich sehr aus, nachdem **Bartholomäus de Medina** 1557 das Amalgamationsverfahren zur Silbergewinnung aufgefunden und in Mexiko eingeführt hatte. Um 1490 wurden die Quecksilberlager bei Idria in Krain entdeckt, um 1850 Neu-Almaden in Kalifornien. Im Mittelalter bestanden außerdem noch Gruben am Rhein und in Böhmen. In neuerer Zeit kommen als europäische Quecksilberfundorte in Betracht: Spanien und Idria (Krain); für kleinere Mengen Rußland und Italien; außerdem noch die Vereinigten Staaten, Mexiko und Japan.

Zur Geschichte der Entwicklung des Quecksilberhüttenwesens bringt **V. Spirek** Beiträge in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 897.**

Quecksilbererze. Das Material für die Verhüttung ist das Quecksilbersulfid, der Zinnober HgS, rein mit 86,2% Metall. Der Zinnober ist gemengt mit Erde, Schwefelkies, bituminösen Substanzen und auch durchsetzt mit kleinen Tropfen oder Fäden gediegenen Quecksilbers. Außerdem kommt das Metall auch noch in Fahlerzen vor. Zu Almaden in Spanien beträgt der Quecksilbergehalt 0,75—25%, im Durchschnitt 8—9%, bei Idria in Krain 0,5—0,8%, in Rußland 0,6%, in Kalifornien 1—3%.

Die unterste Grenze der wirtschaftlichen Gewinnung des Metalles ist durch einen Quecksilbergehalt der Tonne Rohmaterial von 800 g gegeben.

Eigenschaften. Das Quecksilber (Hydrargyrum, Hg), mit dem Atomgewicht = 200,0, dem spez. Gewicht = 13,955, Schmelzpunkt = —39,4° und Siedepunkt = 357°, ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, es ist in reinem Zustand silberweiß, giftig, ein guter Leiter für Wärme und Elektrizität. Die meisten Metalle lösen sich in Quecksilber und bilden mit ihm Legierungen, die Amalgame. Das Quecksilbermolekül ist einatomig.

Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich Quecksilber nicht an der Luft, nahe der Siedetemperatur oxydiert es sich. In Salzsäure und kalter Schwefelsäure ist es unlöslich, löslich in heißer Schwefelsäure und in verdünnter Salpetersäure schon in der Kälte. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet es sich leicht direkt.

Quecksilber tritt einwertig in den Mercuro- und zweiwertig in den Mercuriverbindungen auf. Die Verbindungen sind giftig.

Verwendung. Metallisches Quecksilber wird zur Gewinnung von Gold und Silber nach dem Amalgamationsverfahren, als Kathode beim Glockenverfahren zur Darstellung von Ätzalkali, zur Füllung der Thermometer, als Sperrflüssigkeit physikalischer Apparate usw. benutzt. Die Quecksilberspiegel haben Zinnamalgam als Beleg. Zinnober dient als Farbstoff, die Quecksilberchlorverbindungen Kalomel und Sublimat, sowie auch metallisches Quecksilber sind Arznei- und Desinfektionsmittel, Knallquecksilber Bd. IV [327] dient als Initialzünder.

Weltproduktion und Weltverbrauch der Jahre zeigt folgende Tabelle:

Weltproduktion an Quecksilber (in 1000 t).

	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
Spanien	1,1	1,2	1,0	1,2	0,8	0,8	0,6	1,2	0,9
Italien	0,9	1,0	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0	0,5	1,3
Kalifornien	0,6	0,6	0,4	0,5	0,7	0,8	0,8	0,5	0,3
Übriges Amerika	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1
Mexiko	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	—	0,2	0,1	0,1
Österreich-Ungarn	0,7	0,9	0,8	0,6	0,5	0,6	0,5	—	—
Weltproduktion	3,6	4,0	3,7	3,7	3,6	3,7	3,4	2,5	2,8

Welterzeugung 1910: 3600 t; 1913: 4000 t; 1918: 3400 t; 1919: 2600 t; 1920: 2800 t.

Deutschl. Quecksilber 1/2 1914 E.: 5253; A.: 287 dz.

323. Quecksilbergewinnung.

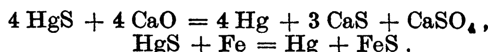
Die Reduktion kalifornischer Zinnobererze und die Gewinnung des Quecksilbers ist in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1912** beschrieben.

Den derzeitigen Stand des Quecksilberhüttenwesens in Europa bespricht (**R. Sterner-Rainer** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 62, 529 u. 563.**)

Über das Quecksilber und seine Gewinnung siehe die umfassende Arbeit von **A. Weiskopf** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 429 u. 465.**

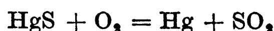
Die Quecksilbererze werden aufbereitet und dann geröstet, wobei das Quecksilber destilliert, da die Dissoziationstemperatur von Quecksilberoxyd schon bei 400° liegt. — Unter den zahlreichen Apparatkonstruktionen zur Destillation des Quecksilbers sei jene erwähnt, die auf dem Prinzip der Barometerröhre beruht, so daß das Quecksilber in einem völlig luftleeren Raum destilliert wird. Nähere Angaben bringt **C. Bohn** in **Z. f. Instrumentenk. 1887, 389.**

Das Rösten geschah früher meist mit schwefelbindenden Zuschlägen wie Kalk oder Eisen (Hammerschlag) in Gefäßöfen. Die Umsetzung erfolgt dann nach den Formeln:



$$4\,HgS + 4\,CaO = 4\,Hg + 3\,CaS + CaSO_4\,,$$
$$HgS + Fe = Hg + FeS\,.$$

Jetzt wird dieses Verfahren nur noch wenig angewandt, nur bei Erzen, die sich nicht anders zerlegen lassen, z. B. in Siebenbürgen, Toskana, Böhmen, Texas, Kalifornien. Man röstet jetzt meist ohne Zuschläge bei Luftzutritt in Schacht-, Fortschauflungs- (Herdflammöfen) oder Schüttröstöfen, wobei die Zersetzung nach der Formel:



$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

vor sich geht. Diese Röstprozesse ohne Zusätze sind weniger gesundheitsschädlich, erfordern weniger Brennmaterial und gestatten eine größere Produktion, allerdings kommen die Quecksilberdämpfe mit den Röstgasen zusammen in den Kondensator und durch den starken Luftzug zum Teil auch in die Atmosphäre.

Die Kondensation geschah früher in eisernen Retorten, später in gemauerten Räumen, und dann in gußeisernen, auszementierten Röhren. Jetzt hat man auch Kondensatoren aus Glas oder glasiertem Steinzeug. In den Kondensationsräumen setzt sich teils reines Quecksilber ab, teils ein schwarzer Schlamm, der sog. „Stupp", das ist ein Gemenge von feinstverteiltem Quecksilber, Oxydul, Chlorid, Sulfat und allerlei Verunreinigungen, wie Flugstaub, Asche usw. Die Masse kann bis zu 70% Quecksilber enthalten, das man in Stuppmühlen oder -pressen auspreßt und dann noch einmal durch Leder drückt.

Ein Verfahren zur ununterbrochenen Verarbeitung von quecksilber-, antimon- oder arsenhaltigen Erzen und Produkten unter Durchführung der zerkleinerten Erze durch geschlossene erhitzte Öfen oder Kammern ist in **D. R. P. 299 526**, Bau und Wirkungsweise eines fortlaufend arbeitenden rotierenden Quecksilberofens ist in **A. P. 970 705** beschrieben.

Vielfach hat man auch versucht, Quecksilber auf nassem Wege zu gewinnen und dadurch die hygienischen Schädigungen und die Verluste des trockenen Verfahrens, die bei älteren Öfen 8—10%, bei ganz modernen 4—5% betragen, zu umgehen, aber ohne rechten Erfolg. **Sieveking** behandelt die fein geriebenen Erze mit Wasser, bringt den Schlamm in rotierenden Fässern mit Kupferchlorür in Salzwasser gelöst bei Anwesenheit von granuliertem Kupferzink zusammen und destilliert dann das Amalgam, das aus Quecksilber und Kupferzink entsteht, nachdem folgende Umsetzung geschah:



$$HgS + 2\,CuCl = CuCl_2 + CuS + Hg\,.$$

Zur Abscheidung des Quecksilbers behandelt man die fein gepulverten Schwefelerze nach dem Schwimmverfahren mit etwas Soda enthaltender wässeriger Chilesalpeterlösung. (**A. P. 1 402 740—742.**)

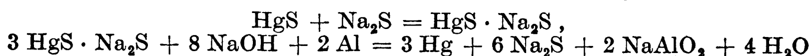
Elektrolytisch hat man Quecksilber aus der Lösung des Zinnobers in Schwefelnatrium abgeschieden.

Zur elektrolytischen Gewinnung des Quecksilbers aus seinen armen Erzen leitet man in eine lauwarme Mischung des Erzpulvers mit calciumsulfidhaltigen Rückständen der Leblancsodafabrikation und Kochsalzlösung nach zweitägiger Ruhe warme Luft und zersetzt die abgelassene Flüssigkeit durch Strom oder eingestellte Metallplatten. Die Lauge, die Quecksilbernatriumchlorid als Doppelchlorid gelöst enthält, kann ohne Stromverlust elektrolysiert werden. **(D. R. P. 223 152.)**

324. Schlammaufarbeitung, Reinigung des Metalles.

Zur Verarbeitung der bei der Röstung gewisser Blenden übergehenden Röstgase und Flugstaubnebenprodukte bzw. des Gloverschlammes oder Kammerschlammes, die zwischen 1 und 9% Quecksilber enthalten, neutralisiert man den Schlamm mit so viel Ätzkalk, als auf Grund der Analyse nötig ist, um sämtliche Säure zu binden, und destilliert das innige Gemenge in besonderen Quecksilberöfen bei schwacher Rotglut aus Muffeln in gußeiserne oder Steingutbehälter. Die 3—5% Quecksilber betragende Quecksilbermenge des Kammerschlammes oder die 5—9% Quecksiber des Gloverschlammes werden so quantitativ gewonnen und es bedarf nur noch einer einfachen Filtration des Metalles in einem geeigneten Filterapparat, um sofort verkaufsfertige Ware zu erhalten. **(F. Juretzka, Metall u. Erz 12, 307.)**

Zur Aufarbeitung der bei der Amalgamation von hochgrädigen Silbererzen und Konzentraten in starken Cyanidlösungen in den Rückständen des Amalgamationsprozesses verbleibenden beträchtlichen Quecksilbermengen (der größte Teil als Sulfid, 5—10% als Metall) verfährt man nach dem Verfahren von **T. R. Jones** in der Weise, daß man die Rückstände mit alkalischer Alkalisulfidlösung behandelt, wodurch entsprechend den Gleichungen:



$$HgS + Na_2S = HgS \cdot Na_2S\,,$$
$$3\,HgS \cdot Na_2S + 8\,NaOH + 2\,Al = 3\,Hg + 6\,Na_2S + 2\,NaAlO_2 + 4\,H_2O$$

das HgS in Lösung geht und aus der Lösung mit Aluminium gefällt wird. Schon in 8—10 Minuten ist das gesamte Schwefelquecksilber gelöst, was in der Praxis durch Decken und Auswaschen des Rückstandkuchens mit Schwefelnatriumlösung geschieht. Das mit granuliertem Aluminium ausgefällte Quecksilber wird gewaschen, getrocknet, in flüssigem Zustande von dem Metallstaub getrennt und dieser aus Retorten destilliert. Man braucht für 1 kg gefälltes Quecksilber 0,25 kg Aluminium, und zwar ein Abfallprodukt von der Aluminiumgießerei mit 75% Reingehalt und Kupfer, Silicium, Holz und Fett (letzteres wird vor der Verwendung weggebrannt) als Verunreinigungen, ferner eine Sulfidlösung, die 4% Natriumsulfid und 1% Natriumlauge enthält. Das so rückgewonnene Quecksilber enthält als einzige Verunreinigung 0,25% Silber. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 611.)**

Nach einem alten Verfahren werden die gut ausgewaschenen Rückstände in einem großen Bottiche mit salpetersaurem Natron und Salzsäure behandelt. Dadurch wird das in Wasser fast ganz unlösliche Quecksilberchlorür (Kalomel) in lösliches Quecksilberchlorid (Sublimat) verwandelt. Man laugt nunmehr aus, fällt mit Calciumsulfid Schwefelquecksilber, trocknet es und destilliert es mit Kalk gemischt aus eisernen Retorten. Das Quecksilber wird in Wasser aufgefangen, der Rückstand in den Retorten (Schwefelcalcium) wird mit Wasser ausgelaugt und wieder zur Fällung des Quecksilbers benutzt. **(Dingl. Journ. 190, 251.)**

Zur Regenerierung von Quecksilberverbindungen aus dem bei katalytischen Prozessen entstehenden Quecksilberschlamm erhitzt man diesen bis zur Verkohlung der beigemengten organischen Substanzen und führt das durch die Kohle des Schlammes metallisch abgeschiedene Quecksilber in üblicher Weise in die gewünschten Verbindungen über. **(D. R. P. 307 518.)**

Zur Gewinnung von Quecksilbermetall aus den bei katalytischen Prozessen anfallenden Quecksilberschlämmen behandelt man diese, wie sie z. B. von der Acetaldehydgewinnung aus Acetylen abfallen, mit Cyanid-, Rhodanid-, Jodid-, Sulfid-, Polysulfid- oder anderen Lösungen solcher Stoffe, die Quecksilbersalze in komplexe oder unlösliche Form überzuführen vermögen. **(D. R. P. 317 703.)**

Zur Aufarbeitung der bei katalytischen Prozessen anfallenden Quecksilberschlämme setzt man ihnen unter Beigabe der nötigen Säuremenge geringe Mengen Wasserstoff entwickelnder Metalle, insbesondere Eisen oder Zink zu. Man vermag, wenn man die Beigabe während des katalytischen Prozesses, z. B. der Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen bewirkt, die Abscheidung des Schlammes überhaupt zu verhüten. **(D. R. P. 319 476.)**

Zur Zurückgewinnung des Quecksilbers aus Schlämmen erhitzt man den gewaschenen dekantierten Schlamm im Doppelkessel, bis durch Verdampfung des Wassers etwa bei 155° ein Teig entstanden ist, und erhält so bei fortgesetztem Rühren in einigen Stunden metallisches Quecksilber, das durch einen Bodenhahn des Kessels abgelassen wird, worauf man diesen mit neuem Schlamm beschickt. **(D. R. P. 332 202.)**

Oder man läßt den quecksilberhaltigen Schlamm z. B. der Acetaldehyderzeugung absitzen, erhitzt ihn und spaltet dadurch die Quecksilberverbindungen zum Teil, worauf man die Metallteilchen zur Vereinigung bringt und entfernt. Man mahlt die Masse dann trocken, erhitzt abermals, um den Rest der Quecksilberverbindungen zu spalten und mahlt naß, um die übrigen Stoffe abschlämmen zu können. **(Norw. P. 33 127.)**

Ein Quecksilberreinigungsverfahren durch ununterbrochene Destillation des stetig zutropfenden Metalles aus einer besonders ausgestatteten, gegen Wärmeverluste geschützten Retorte ist in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 138** beschrieben.

Nach **C. Harries** füllt man das zu reinigende Quecksilber zur Hälfte in einen Literkolben, setzt ein im doppeltdurchbohrten Gummipfropfen befindliches Glasrohr so ein, daß es 1 cm unter den Quecksilberspiegel taucht, saugt an einem zweiten kürzeren Glasrohr mit der Wasserstrahlpumpe Luft an und erwärmt den Kolben nunmehr in einem Sandbade auf 150°. Es bildet sich eine die Verunreinigungen enthaltende Oxydschicht, die man nach beendigter Oxydation abfiltriert. Es empfiehlt sich zwischen Pumpe und Kolben eine stark gekühlte Vorlage einzuschalten. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 359.)**

C. Harries empfiehlt ferner ebd. Ihg. **1921, 541,** die Reinigung des Quecksilbers von etwa 1% Blei und etwas Zinn durch achtstündiges Einleiten von mit Salzsäuregas gesättigter Luft in das auf 150—160° erhitzte Amalgam. Blei und Zinn werden so vollständig oxydiert, der Quecksilberverlust ist geringer als beim Salpetersäureverfahren.

Eine Quecksilberreinigungsvorrichtung mit Benützung eines spanischen Rohres, durch das das Quecksilber durchgedrückt wird, ist in **D. R. P. 48 625** und **49 295** beschrieben.

Über die Reinigung des Quecksilbers durch Schütteln mit 30proz. Eisenchloridlösung, siehe **Chem.-techn. Repert. 1872, I, 84.**

Um Quecksilber vom Blei zu reinigen soll man es nach **A. P. 314 711** mit Kupfervitriollösung behandeln.

Nach **W. Siemens** kocht man das Quecksilber, um ihm jede Spur von Fremdmetallen zu entziehen, einige Zeit unter konzentrierter Schwefelsäure, der man einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zusetzt, und schüttelt das Metall dann so heftig mit schwachverdünnter Salpetersäure, daß es in möglichst kleine Kügelchen zerfällt, bzw. man destilliert das Quecksilber bei ruhiger Oberfläche in möglichst hohem Vakuum. Weitere Reinigungsmethoden bespricht **C. Michaelis in Zentralbl. 1884, 484.**

Zur Reinigung des Quecksilbers auf nassem Wege schüttelt man das Material, z. B. Zinkamalgam, mit einer verdünnten salpetersauren Lösung von Quecksilbernitrat und erhält so nach etwa 20 Minuten das Metall völlig frei von Zink. **(G. A. Hulett, Z. f. physikal. Chem. 33, 611.)**

Zur Reinigung von Quecksilber läßt man es in sehr dünnem Strahl, am besten durch ein der Mündung eines Scheidetrichters vorgelagertes Musselinegewebe, durch eine 1,5 m hohe salpetersauere Quecksilbernitratlösung fallen. **(J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 1909, 933.)**

In **Chem.-Ztg. 34, 735** beschreibt **C. J. Moore** Apparat und Wirkungsweise zur Reinigung von größeren Mengen Quecksilber mittels 8proz. Salpetersäure, durch die das Quecksilber nur einmal durchzugehen braucht, um von allen in Salpetersäure löslichen Verunreinigungen befreit zu sein.

325. Quecksilberlegierungen und -verbindungen. Amalgame.

Zur Kenntnis der Amalgame veröffentlichen **W. Kerp** und **W. Böttger** Beiträge, besonders über das Natrium-, Lithium-, Rubidium-, Strontium-, Barium-, Zink- und Cadmiumamalgam in **Z. f. anorg. Chem. 35, 1.**

Kupfer-, Nickel-, Kobaltamalgame werden dargestellt durch Reduktion der betreffenden Metallsalze mittels Quecksilbers auf galvanischem Wege. **(Chem. Zentralbl. 1867, Nr. 5.)**

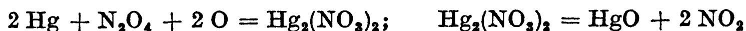
Zur elektrolytischen Herstellung von Amalgamen taucht man nach Angaben von **G. Smith** und **J. Vitherow** einen das als Kathode dienende Quecksilber enthaltenden porösen Becher, in den ein Platindraht den Strom zuführt, 1 cm tief in den wässerigen Elektrolyten, in dem sich eine als Anode dienende Platinschale befindet. Man elektrolysiert mit Lösungen von Natriumsulfat und acetat, Kaliumsulfat, Barium-, Strontiumnitrat, Calcium- oder Lithiumacetat und erhält leicht $1^1/_2$% Natrium bzw. Kalium enthaltende Amalgame, die sehr hart sind, ferner schwieriger, und zwar mit fallendem Atomgewicht der Metalle, immer weniger leicht erhaltbar die festen Amalgame der Erdalkalien. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 551.)**

Zur Herstellung von flüssigem Natriumamalgam für die Goldextraktion bedeckt man das Quecksilber, um die Luft abzuschließen, mit einer Paraffinschicht, führt unter ihr das Natrium ein und hält es bis zu seiner Lösung in ständiger Bewegung. **(A. P. 969 853.)** Siehe auch Abschnitt Alkalichloridelektrolyse, Bd. IV.

Die Amalgame für Elektrisiermaschinen-Reibkissen stellt man nach **Metallarbeiter 1918, Heft 1/2** durch Verreiben von 1—2 Tl. Zink, evtl. unter Zusatz von 1 Tl. Zinn (nach **Singer**), beide in feinverteilter Form, und 3—6 Tl. Quecksilber im Eisenmörser her, oder man gießt nach **Higgius** 4 Tl. Quecksilber vorsichtig in 1 Tl. geschmolzenes Zink, pulvert die spröde Masse nach dem Erkalten und reibt das Pulver mit Fett oder Talg an.

Zinkamalgam stellte **J. Fuchs** dar durch Behandlung von metallischem Zink mit Quecksilber unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure; ebenso wird das Spießglanzamalgam erhalten. Zinnamalgam durch Zusammenbringen von Quecksilber mit geschmolzenem Zinn, Bleiamalgam wie Zinkamalgam unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, Silberamalgam durch Behandlung einer Lösung von salpetersaurem Silber mit Quecksilber, Goldamalgam erhält man, wenn man erhitztes Goldblech mit Quecksilber behandelt. **(Zentralbl. 1867, Nr. 5.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Quecksilberoxyd durch Oxydation von Quecksilber, auch in Form von Abfällen oder Schlamm, mit Sauerstoff bei Gegenwart von trockenen Stickoxyden als Sauerstoffüberträgern



$$2\,Hg + N_2O_4 + 2\,O = Hg_2(NO_3)_2; \qquad Hg_2(NO_3)_2 = HgO + 2\,NO_2$$

ist nebst der zugehörigen Apparatur in **D. R. P. 310 994** beschrieben.

Nach **F. P. 505 898** zersetzt man zur Herstellung von Quecksilberoxyd Quecksilbernitrat in geschlossenen Gefäßen und verwendet die abgespaltenen Stickstoffverbindungen wieder zur Quecksilbernitratgewinnung.

Verfahren und Apparat zur Herstellung von lockerem, nahezu metallfreiem Quecksilberoxyd durch Elektrolyse alkalischer Lösungen mittels Quecksilberanode sind dadurch gekennzeichnet, daß man letztere mit einer ungestörten Lage von Quecksilberoxyd bedeckt hält, wobei das neugebildete Oxyd ohne mechanische Nachhilfe ständig abrieselt. **(D. R. P. 311 173.)**

Bei der elektrolytischen Herstellung von Quecksilberoxyd setzt man dem sodaalkalischen Quecksilbermetallelektrolyten zur Erhöhung der Stromausbeute und zur Erzielung des langsameren Absetzens und der leichteren Abtrennung des Oxydes vom Metall Schutzkolloide wie Leim, Stärke, Koksabkochung, Sulfitablauge, Zucker oder Dextrin zu. **(D. R. P. 315 656.)**

Zur Gewinnung von hochprozentigem Quecksilberoxyd aus dem metallhaltigen, elektrolytisch dargestellten Rohprodukt behandelt man dieses mit den Charakter von Schutzkolloiden tragenden organischen Stoffen in gelöster Form, und bewirkt so eine weitgehende Abscheidung des Quecksilbers am Boden des Gefäßes. **(D. R. P. 315 657.)**

Zur Elektroanalyse von Lösungen der Quecksilberoxydsalze verwendet man an Stelle der ungeeigneten Platin- oder Kohleelektroden als Kathodenmaterial gut leitende Platten von Iridium, Tantal, Niob, Vanadium, Magnetit oder Silicium, letzteres in dichter graphitischer Form. Die Siliciumkathoden gewinnt man durch Einlegen einer Platinfolie zwischen zwei Siliciumscheiben, wobei alles mit dem Elektrolyten in Berührung kommende Platin durch einen Glasüberzug zu schützen ist. Dasselbe geschieht, wenn man zur Erzeugung der Magnetitelektrode einen freiliegenden Platindraht in die im Flammbogen geschmolzene Magnetitmasse einbettet. Die Iridiumkathode wird in der Weise dargestellt, daß man das Metall walzt oder auf Glas niederschlägt und dann evtl. mit Iridiumschwarz überzieht. Ta, Nb u. Vd werden als Folie oder Draht verwandt. **(D. R. P. 186 878.)**

Zur Oxydation von Quecksilber arbeitet man elektrolytisch mit einer Kathode aus einem Metall der Eisengruppe und bewegt den Elektrolyten anfänglich langsam und dann in dem Maße, als das stetig sich bildende Oxyd in ihm aufgeschlämmt erhalten werden muß, fortschreitend schneller. **(Norw. P. 33 325.)**

Das Verfahren zur stetigen Darstellung kalomelfreien Quecksilberchlorides durch Einleiten bzw. Einführen von Chlorgas und Quecksilber unter die Oberfläche siedenden Quecksilbers, bei gleichzeitiger Vorwärmung der einzuführenden Stoffe, durch die oberhalb der Quecksilberschicht brennende Chlorflamme ist in **D. R. P. 258 432** beschrieben. Die entwickelten Quecksilberchloriddämpfe werden mit großen Mengen kalter Luft, dem geringe Mengen Chlor beigemischt sind, in umfangreichen Abkühlungskammern abgeschreckt. Man arbeitet zweckmäßig wegen der hohen Temperaturen mit Gefäßen aus Quarzglas und mit Einführungsrohren aus Quarz.

Zur Gewinnung von Quecksilberchlorid schüttelt man 200 Tl. Quecksilber in einem geschlossenen Gefäß mit 100 Tl. Wasser bei 20° und führt unter geringem Druck gasförmiges Chlor ein. Nach einiger Zeit ist das gesamte Metall in Chlorid übergeführt, das zum Teil gelöst, teils als feines weißes Pulver abgeschieden, gewonnen werden kann. **(D. R. P. 262 184.)**

Zur Gewinnung von Quecksilberchlorid läßt man Quecksilber durch unter gelindem Druck stehendes Chlorgas in heißes Wasser oder eine Chloridlösung fließen, die selbst kein Chlor absorbiert und durch Zufluß kalter Flüssigkeit stets nahe dem Siedepunkt gehalten wird. Sie geht allmählich in eine konzentrierte Quecksilberchloridlösung über. **(D. R. P. 336 614.)**

Zur Herstellung von Sublimat auf nassem Wege verrührt man ein inniges Gemenge von 100 Tl. Mercurisulfat und 40 Tl. Kochsalz mit 20 Tl. 50proz. Salzsäure zu einem Brei und zieht die Masse nach 24 Stunden mit heißem 95proz. Alkohol aus. Man destilliert dann im Extrakt den Sprit ab, krystallisiert den Rückstand aus siedendem Wasser und erhält das schwefelsäurefreie Präparat in einer Ausbeute von 90% im Zustande größter Reinheit. **(E. Rupp und W. Klee, Apothekerztg. 1910, 219.)**

Als Ersatz für Sublimat eignet sich die Quecksilberoxychloridverbindung $ClHg \cdot OC_{10}H_6 \cdot SO_3Na$, die man durch Fällung einer mit Sublimat versetzten Lösung des 2,6-naphtholsulfosauren Natriums mit der berechneten Sodamenge erhält. Das farblose, auch in kaltem Wasser reichlich lösliche Präparat wird weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Natronlauge, noch durch Eiweißlösung gefällt. **(D. R. P. 143 726.)**

Über die elektrolytische Herstellung von Quecksilbersulfat aus metallischem Quecksilber, in das ein Platinanodendraht eintaucht, während die Kathode durch ein in überschichteter Schwefelsäurelösung 1 : 6 eingehängtes Platinblech gebildet wird, siehe **H. S. Carhart** und **G. A. Hulett**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1107.**

Zur Herstellung von klarlöslichem, blendendweißem Quecksilbercyanid verrührt man die wässerige Lösung von 31 g Natriumcyanidpulver in 50 g Wasser unter beständigem Rühren allmählich mit 90 g Quecksilbersulfat, kocht evtl., wenn nicht das gelbe basische Sulfat verschwinden sollte, mit etwas Natriumcyanid auf, zerreibt die kalt erstarrte Masse und extrahiert sie mit 200 g 95proz. Alkohol. Nach Verdampfung des Sprits wird das Produkt aus siedendem Wasser umkrystallisiert. **(E. Rupp und S. Goy, Apothekerztg. 1908, 373.)**

Edelmetalle.

Gold (Tellur) und Silber.

326. Geschichte und Vorkommen.

Wolff, Deutschlands Goldlagerstätten, Halle 1919.

Gold (χρυσός, aurum) war wahrscheinlich das Metall, das die Menschen zu allererst kannten, da es in gediegenem Zustand über dem Erdboden vorkommt und durch seine Farbe, Glanz und Verarbeitbarkeit auffallen mußte. Auch Silber (ἄργυρος, argentum) wurde sehr frühzeitig verwendet. Die Juden benutzten Gold und Silber zu Schmuckgegenständen und Geräten. In der Bibel werden besonders der Goldreichtum Abrahams und die Goldschätze des Königs Salomo erwähnt. Die Phönizier trieben ausgedehnten Handel mit Edelmetallen. Sie waren die Lieferanten für Salomo und die Königin von Saba. Die Ägypter trieben Goldbergbau vor allem in Nubien, sie benutzten Gold als Geld und hatten eine sehr hochentwickelte Goldschmiedekunst. Gold- und Silbergeld verwendeten auch Assyrer und Babylonier. Ihre Könige besaßen gewaltige Schätze an Edelmetallen, in ihren Tempeln befanden sich massive goldene und silberne Götterbilder. Sprichwörtlich war der ungeheure Goldreichtum des Lydierkönigs Krösus, dessen Edelmetallschätze aus Raubzügen und Plünderungen der umliegenden Völkerschaften stammten. Erst nach dem Verfall des Reiches Alexanders des Großen gelangten diese Goldschätze nach Griechenland und Rom. Goldfundstätten im Altertum waren Gallien, Lusitanien, Kleinasien und der Kaukasus. Berühmte Silberlagerstätten befanden sich in Kleinasien, am attischen Laurion-gebirge, in Epirus, Sardinien, Britannien und Spanien. Die Griechen schmückten Waffen und Schilde mit silbernen und goldenen Beschlägen und hatten Gefäße aus diesen Metallen. Sie bezogen die Edelmetalle von den Phöniziern. Die Römer waren anfangs arm an Silber und Gold, erst mit der Eroberung Spaniens und Vorderasiens ergossen sich Ströme von Edelmetall nach Rom. Die Germanen kannten Gold und Silber, trieben aber selbst kaum Bergbau.

In Sachsen begann Silberbergbau um 930 bei Mittweida und Frankenberg, um 1163 bei Freiberg, wo er bald sehr bedeutend wurde: 1524 wurden 1322 kg, 1550 7050 kg und 1572 7896 kg Silber ausgebracht. Sehr reich waren auch die Erträge des Silberbergbaues bei Goslar im Harz, der 968 begann. Gold wurde schon zu den Römerzeiten in den österreichischen Alpen abgebaut. Im Mittelalter waren in Oberkärnten und Salzburg zahlreiche Goldbergwerke im Betrieb. Zwischen 1460 und 1560 wurden jährlich für 15,8 Millionen Mark Gold gewonnen. Der Bergbau ging hier zur Zeit der Gegenreformation ein. Außer in Sachsen wurde auch in Böhmen, das vom 10. bis 15. Jahrhundert das goldreichste Land in Europa war, zugleich viel Silber gefunden. Ende des 18. Jahrhunderts waren die Fundstätten erschöpft. In Europa gewann man im Mittelalter noch erhebliche Mengen an Gold und Silber in Schweden und England, Gold auch in Rußland, Ungarn und Siebenbürgen. Ein großer Umschwung in der Gewinnung der Edelmetalle trat ein, als man im 16. Jahrhundert den Reichtum Amerikas und später Australiens entdeckte. Dadurch ist der Gold- und Silberbau in Europa im 19. Jahrhundert nebensächlich geworden. In neuster Zeit werden die größten Mengen an Silber in den Vereinigten Staaten, in Mexiko, Australien, Peru, Bolivia, Chile und in Europa in Deutschland und Spanien gefördert. Die Hauptgoldländer sind: die Vereinigten Staaten, Australien, Südafrika (Transvaal), Rußland, Kanada und Mexiko.

Vorkommen. Silber kommt häufig gediegen, oft sogar in großen Mengen vor, so gewann man z. B. in Schneeberg um 1500 20 000 kg, in Kongsberg 1834 etwa 375 kg. Für die hüttenmännische Aufarbeitung am wichtigsten ist das Vorkommen des Silbers in den Schwefelmetallen: im Kupferkies, Pyrit und im Bleiglanz, der bis zu 1%, meist 0,01—0,1% Silber enthält, es wird deshalb viel Silber aus Kupferstein und Schwarzkupfer, Kiesabbrand und Schlacken gewonnen. Die eigentlichen Silbererze sind Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Arsen, Antimon, Halogenen, Selen und Tellur: Silberglanz Ag_2S mit 87,1% Silber, dunkles Rotgiltigerz = Antimonsilberblende Ag_3SbS_3, lichtes Rotgiltigerz = Arsensilberblende Ag_3AsS_3, Hornsilber $AgCl$ usw. Außerdem befindet sich Silber noch in den Fahlerzen, das sind Sulfide von Arsen, Antimon, Kupfer, Silber, Zink, Quecksilber usw.

Gold findet sich meistens gediegen, eingesprengt in den Felsen (Eruptivgestein, Quarz, Schiefer, Sandstein usw.) als „Berggold“ oder in Geröll- und Sandablagerungen, den „Seifen“ und im Flußsand als „Wasch-“ oder „Seifengold“. Diese „Seifen“ und der goldführende Flußsand entstanden durch Verwitterung der Gesteine, in denen Gold eingebettet lag. Oft finden sich in den Seifen neben den kleinen und kleinsten Goldkörnern auch Klumpen von Gold, die größten fand man in Kalifornien (70 kg), in Australien (105—122 kg), Westindien (1350 kg). Gold kommt

dann noch gebunden an Tellur, als Schrifterz $AgAuTe_2$ in Siebenbürgen, Westaustralien, Kalifornien und in vielen Eisenkiesen, Kupfererzen und Bleierzen vor, weshalb auch Schwarzkupfer, Schlacken, Kiesabbrände usw. Ausgangsstoffe für die Goldgewinnung bilden.

327. Eigenschaften, Statistik.

Das Gold (Aurum, Au) mit dem Atomgewicht 197,2, dem spez. Gewicht 19,3, vom Schmelzpunkt 1060—1070°, ist gelbrot, sehr weich (etwa wie Blei), äußerst dehn- und walzbar. Es läßt sich zu ganz feinem Draht ausziehen und zu sehr dünnen Blättchen (Blattgold) ausschlagen, die das Licht blaugrün durchschimmern lassen. Gold ist nächst Silber und Kupfer der beste Leiter für Elektrizität. Die Flüchtigkeit des Goldes ist nicht unerheblich und beträgt, besonders bei der Goldmünzenlegierung, die 91,66% Gold enthält (reines Gold ist weniger flüchtig), bei 1200° etwa 2 pro Mille pro Stunde. Der Verlust ist bei einer Ausmünzung von 1 Million Pfund Sterling zu etwa 100 Pfund Sterling einzusetzen. **(T. K. Rose, Osterr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1907, 501.)** Vgl.: Die Edelmetallverluste beim Kuppelationsprozeß **(J. Loewy, Chem.-Ztg. 38, 82).**

Durch die Luft wird Gold als Edelmetall bei keiner Temperatur oxydiert, von Säuren, außer von Selensäure und Königswasser, wird es nicht angegriffen. Es löst sich in Chlorwasser und Cyankaliumlösung. Gold tritt einwertig in den Aurosalzen und dreiwertig in den Aurisalzen auf, letztere sind sämtlich unbeständig.

Silber (Argentum = Ag), mit dem Atomgewicht 107,88, spez. Gewicht = 10,5, vom Schmelzpunkt = 960°, ist reinweiß, stark glänzend, ziemlich weich, sehr dehnbar, läßt sich zu dünnen Drähten ausziehen und feinen Blättchen ausschlagen. Es ist der beste Leiter für Wärme und Elektrizität. In geschmolzenem Zustande absorbiert Silber Sauerstoff, etwa bis zum 24fachen seines Volumens und gibt ihn beim Erkalten wieder ab (Spratzen des Silbers).

In reiner Luft verändert es sich bei keiner Temperatur (edles Metall), in schwefelwasserstoffhaltiger bedeckt es sich mit schwarzem Schwefelsilber. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist Silber unlöslich, in kochender konzentrierter Salz- und Schwefelsäure dagegen löslich. Von Salpetersäure wird es schon in der Kälte gelöst.

Silber tritt in seinen Salzen, die meist farblos sind, einwertig auf.

Silber aus alten Gräbern der Insel Cypern zeigte sich spröde infolge molekularer Veränderung im Laufe der Jahrhunderte. **(Polyt. Notizbl. 1871, Nr. 24.)**

Deutschl. Golderze 1/2 1914 E.: 510; A. (mit Ag u. Pt): 1,28 dz.
Deutschl. Silbererze 1/2 1914 E.: 7299; A. (mit Au u. Pt): 1,28 dz.
Deutschl. Platinerze 1/2 1914 E.: 8; A. (mit Au u. Ag): 1,28 dz.
Deutschl. Gold u. Platinwaren 1/2 1914 E.: 1454; A.: 278 dz.
Deutschl. Silberwaren 1/2 1914 E.: 6964; A.: 5047 dz.

Welt-Goldgewinnung 1851—1913:
(in 1000 Dollars)

1851	67600	1914	460997
1861	119300	1915	478552
1870	106900	1916	454177
1880	106600	1917	419422
1890	118849	1918	380925
1900	258830	1919	361167
1910	453767	1920	337759
1913	462669	1921	321090

Goldproduktion in Kilogrammen:

	1891—1895	1896—1900
Deutschland	14 919	13 774
Österreich-Ungarn	12 171	15 455
Schweden	485	473
Rußland	233 366	185 688
Afrika	236 750	400 411
Mexiko	18 710	60 720
Columbien	23 664	25 431
Peru	560	2 950
Bolivien	505	1 840
Chile	40 685	47 521
Brasilien	11 346	14 172
Vereinigte Staaten	283 605	499 683
Australien	281 902	469 366
Diverse	51 020	244 547
Welt	1 209 688	1 982 031

Über die Goldproduktion einzelner Länder siehe die Übersicht in **Glückauf 58** (1921), **563**; Goldgewinnung in Rußland 1920: **Chem.-Ztg. 1921, T. 80**; in Schweden: **Chem.-Ztg. 1921, 425.**

Nach einer englischen Statistik wird die Goldproduktion der einzelnen britischen Dominions und die der Welt 1917—1921 wie folgt angegeben (in 1000 Pfd. Sterling):

	1917	1918	1919	1920	1921
Transvaal	56 000	35 800	35 400	34 700	34 500
Australien		6 100	5 400	5 000	3 300
Kanada		3 000	3 300	3 300	3 700
Rhodesien		2 700	2 500	2 300	2 300
Indien		2 100	2 200	1 900	1 700
Westafrika		1 300	1 200	1 000	1 000
England	56 000	46 500	48 200	50 000	51 000
Übrige Länder	32 000	33 000	27 000	19 500	15 000
Weltproduktion	88 000	79 000	75 200	69 500	66 000
Britischer Anteil	63,6 %	64,6 %	66,5%	69,3 %	70,5 %

Welt-Silbergewinnung 1881—1920:

	Gewicht in 1000 Unzen *)	Wert 1000 Dollar	Durchschnittspreis pro Unze in Neuyork Dollar
1881	83 365	94 202	1,150
1890	134 419	141 140	1,050
1900	180 008	111 605	0,620
1910	240 225	127 319	0,535
1913	214 391	123 918	0,578
1914	160 626	80 040	0,548
1915	177 977	88 426	0,497
1916	168 693	110 764	0,657
1917	174 188	139 836	0,814
1918	197 395	191 023	0,968
1919	174 518	193 924	1,111
1920	171 200	172 700	1,009
1921 (Dezember)	—	—	0,647
1922 (April)	—	—	0,659

Über die Silbergewinnung einzelner Länder siehe **Glückauf 58, 565.** Von der Gesamtweltproduktion 1917 (174 Millionen Unzen) lieferten die Vereinigten Staaten 74, Amerika insgesamt 156, Asien 5,6, Afrika 1,1, Australien 4,1 und Europa rund 9 Millionen Unzen. Der Gesamtwert der Weltproduktion beträgt 115,5 Millionen Dollars.

Silberproduktion 1918—1919 in Tonnen:

	1918	1919
Deutschland	163,6	155,0
Spanien-Portugal	99,0	90,2
Türkei	12,4	3,1
Österreich-Ungarn	54,4	—
Griechenland	5,4	5,0
Frankreich	1,2	0,4
Italien	15,6	10,9
Norwegen	8,4	8,4
Rußland	12,4	12,4
England	2,5	2,3
Schweden	1,0	1,0
Serbien	0,6	0,6
Tschechoslowakei	17,3	18,1
Afrika	39,1	39,6
Mexiko	1944,5	1949,7
Vereinigte Staaten	2109,2	1763,1
Kanada	665,1	487,6
Mittel- und Südamerika	577,8	544,7
Australien	309,0	231,1
Weltproduktion	6038,5	5323,2

*) 1 Unze = 31,1 g.

Weltproduktion an silberhaltigen Erzen in metr. Tonnen:

	1900	1908
Deutschland	168,4	154,6
Spanien und Portugal	99,2	129,9
Österreich-Ungarn	61,9	55,1
Griechenland	31,5	25,8
Italien	23,4	21,0
Türkei	4,4	17,0
Frankreich	14,1	24,7
Norwegen	5,4	7,0
Großbritannien	6,9	4,2
Rußland	4,5	4,1
Schweden	1,9	1,1
Mexiko	1786,9	2291,3
Vereinigte Staaten	1793,4	1631,1
Zentral- und Südamerika	788,7	574,3
Kanada	138,4	687,6
Japan	53,8	118,2
Ostindien	2,5	15,9
Afrika	—	39,6
Australien	415,0	534,2
Gesamtproduktion	5400,3	6336,7

Preise des Silbers für 1 kg in Mark und Wertverhältnis von Silber zu Gold:

	1 kg Ag in M.	Silber : Gold
1493—1520	260	1 : 10,75
1621—1640	199	1 : 14
1801—1805	181,39	1 : 15,47
1871—1875	175,82	1 : 15,98
1881—1885	151,24	1 : 18,64
1891—1895	106,68	1 : 27,05
1896—1900	83,68	1 : 33,29
1902	71,25	1 : 39,15
1913	—	1 : 34,3
1922 (Mai)	—	1 : 32,6
1922 (Juli)	—	1 : 28,8

Das Wertverhältnis zwischen Gold und Silber war:

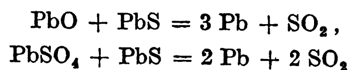
Im alten Asien, 708 v. Chr.	1 : 13,33
In Griechenland zu Platos Zeiten, 400 v. Chr.	1 : 12
In Ägypten (Ptolomäer)	1 : 12,5
In Rom zur Zeit der Republik	1 : 11,9
In Rom zur Kaiserzeit	1 : 11
Zeit der Karolinger	1 : 12
Erstes Drittel des 13. Jahrhunderts	1 : 12
In Lübeck 1436	1 : 11,33

328. Gewinnung des Silbers.

Das wichtigste Verfahren der Silbergewinnung ist die Ansammlung des Silbers im Blei und die Abscheidung daraus durch Treibarbeit. Die Silbererze werden mit Bleiglanz und anderen Bleierzen zusammen an der Luft geröstet und dann im Schachtofen zu Werkblei [285] geschmolzen. Dabei gehen folgende chemische Reaktionen vor sich:

$$PbS + 3\,O = PbO + SO_2 \quad \text{und} \quad PbS + 4\,O = PbSO_4$$

beim Rösten und



$$PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2,$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2$$

im Schachtofen; ähnlich beim Silber. Auch silberhaltige Kupfererze, Kupferstein und Schwarzkupfer werden mit Blei im Schachtofen zusammengeschmolzen. Das silberhaltige Blei wird dann aus der Legierung durch Saigern auf einem Saigerherd abgeschieden. Vgl. hierzu die **E. P. 6072** und **3831/1882; A. P. 303 232.**

Die Extraktion der Edelmetalle aus Materialien, die Gold und Silber enthalten (z. B. Kupferstein), durch Verschmelzen mit Bleierzen gemäß der Gleichung



$$2\,Ag_2S + 3\,Pb = 2\,Ag \cdot Pb + Ag_2S \cdot PbS$$

ist in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 212** beschrieben.

Das Werkblei wird durch zwei verschiedene Prozesse: das Pattinsonieren oder das Parkesieren in eine *silberreichere Bleilegierung* übergeführt. Das *Pattinsonieren*, 1833 von **Pattinson** erfunden, ist ein Krystallisations- oder Saigerungsprozeß. Das Werkblei wird in einem Kessel eingeschmolzen und langsam abgekühlt. Der Schmelzpunkt des Bleies liegt bei 327°, bei Hinzufügung von Silber aber sinkt der Schmelzpunkt der Legierung, und zwar liegt er bei der eutektischen Legierung zwischen Blei und Silber mit 2,5% Silbergehalt bei 304°. Bei der Abkühlung des geschmolzenen Werkbleies krystallisiert also anfangs reines Blei bzw. ganz silberarmes Blei aus, während das silberreichere flüssig bleibt. Die Krystalle werden ausgeschöpft und von neuem geschmolzen. Man setzt den Prozeß fort, bis man eine silberreiche Legierung mit 2—2,5% Silber und ein Handelsblei mit ca. 0,005% Silber erhalten hat.

Verfahren und Vorrichtungen zum *Raffinieren und Entsilbern von Werkblei* durch Schmelzen der Bleibarren und Auskrystallisierenlassen eines Teiles des geschmolzenen Bleies sind z. B. in **D. R. P. 256 585** beschrieben.

Das *Parkesieren* ist eine Entsilberung des Werkbleies durch Zink, eingeführt in England 1850 bis 1853 durch **Parkes.** Das Verfahren beruht darauf, daß man durch Zusatz von Zink zu dem geschmolzenen silberarmen Blei mit allen Metallen außer Antimon eine Legierung schafft, die spezifisch leichter als Blei ist, als Schaum aufsteigt und entfernt wird, während geschmolzenes, silberarmes Blei zurückbleibt. Die Temperatur darf ca. 400° nicht übersteigen, da sonst zu viel Blei in die Legierung aufgenommen wird. Kupfer und Gold haben eine stärkere Verwandtschaft zu Zink als Silber, man trägt deshalb die berechnete Zinkmenge (bei 0,14—0,44% Silber 1,3—2,3% Zink) partienweise ein. Es bildet sich zunächst ein Schaum, der fast quantitativ das Kupfer und Gold enthält und erst nach weiterem Zinkzusatz entsteht der silberhaltige Zinkschaum. Aus diesem wird durch Destillation entweder in Graphittiegeln oder in Öfen mit zylindrischen Röhren das Zink entfernt und ein Reichblei mit 3,5—4% oder gar 6—7% Silber erhalten. Der Bleirückstand, der zur Absättigung des Bleies einen großen Überschuß an Zink erhalten mußte, wird von diesem Zink durch Erhitzen in einem Flammofen befreit, wobei man durch das geschmolzene entsilberte Blei einen Luft- oder Dampfstrom leitet. Es oxydieren sich hierbei das Zink, eine kleine Menge von Blei und Antimon. Die aufsteigenden Oxyde werden ebenfalls durch Abschöpfen entfernt, doch arbeitet man den so erhaltenen Schaum in der Weise auf, daß man ihn auf einem Bleibad mit Soda und Erdölkokspulvergemisch erhitzt, wobei das Zink sich verflüchtigt und zu Zinkoxyd verbrennt, während Blei und Antimon vom Bleibad aufgenommen werden. Die Durchführung dieses Prozesses im Großen und die erzielten Resultate beschreibt **R. D. Divine** in **Bull. Am. Min. Eng. 1914, 1877.**

Nach einem anderen Verfahren erhitzt man zur schnellen Abscheidung von Gold, Silber und Platin aus Bleilegierungen die Legierung mit Zink (Cyankalium als Flußmittel) auf matte Rotglut bis nahe an den Verdampfungspunkt des Zinks. Beim Abkühlen des Tiegels sinkt das Blei zu Boden, während die Edelmetalle mit dem Zink an die Oberfläche steigen. Wenn *kein* Platin vorhanden ist, so löst man den Tiegelinhalt nach grober Entfernung des unteren Bleies in Salpetersäure und erhält so das Gold in granulärer Form als Rückstand. Ist jedoch Platin zugegen, so löst man mit konzentrierter Schwefelsäure Silber, Zink und Kupfer auf, wäscht mit heißem Wasser, entfernt das Blei mechanisch, löst aus dem Rückstand das Gold heraus und trennt die Lösung von dem rückbleibenden Platin. Sollen Gold, Silber, Kupfer und Platin abgeschieden werden, so löst man das Zink aus der Schmelze mit verdünnter Säure heraus, setzt zum Rückstand ebensoviel Salpetersäure zu, daß Kupfer und Silber aufgelöst werden, schlägt das Silber mit Salzsäure nieder, filtriert, wäscht, fällt das Kupfer mit Calciumoxyd und trennt Platin und Gold wie beschrieben. **(A. P. 890 160.)**

Das Parkesieren hat sich gegenüber dem Pattinsonieren in den meisten Fällen als vorteilhafter erwiesen. Folgende Zahlen zeigen die Reinheit des nach dem Parkesprozeß aus Werkblei gewonnenen *Bleies*, es handelt sich um Lautenthaler Blei vom Jahre 1869.

	Durch alten Abtreibeprozeß	Pattinsonprozeß	Parkesprozeß
Kupfer	0,070%	0,0374%	0,0022%
Antimon	0,240%	0,0016%	0,0052%
Eisen	0,005%	0,0046%	0,0007%
Zink	0,015%	0,0010%	0,0008%
Blei	99,670%	99,9554%	99,9919%

Die Kosten der Verfahren betrugen 1867 für 1 t Werkblei:

	Kosten	Bleiverlust	Wert der Produkte nach Abzug der Kosten
Abtreiben	15 M.	9 %	312,48 M.
Pattinsonieren	32 „	3,5 %	331,64 „
Parkesverfahren	20 „	3,75%	356,01 „

Früher wurde direkt aus dem Werkblei durch den Treibprozeß das Silber gewonnen, jetzt wird das Blei erst durch Pattinsonieren oder durch das Zinkverfahren an Silber angereichert. Die Treibarbeit oder Kupellation geschieht durch Schmelzen in einem Flammofen, dessen Herd eine Sohle aus poröser Masse (Kalk, Ton, Dolomit, Zement oder dgl.) hat, und der oben durch eine Haube, die „Kapelle“, überwölbt ist. Durch Windzufuhr wird das Blei zu leichtflüssiger Bleiglätte PbO oxydiert, die teils von der Sohle aufgesaugt wird, teils abfließt, während das geschmolzene Silber übrigbleibt. Am Ende des Prozesses ist es nur noch von einem ganz dünnen Häutchen Bleiglätte überzogen, die ab und zu zerreißt und das glänzende Silber erscheinen läßt: das Silber „blickt“. Dieses „Blicksilber“ hat einen Gehalt von 95% und wird noch einmal bei höherer Temperatur oxydiert, „feingebrannt“; es hinterbleibt das Feinsilber.

329. Gewinnung des Goldes. Wäsche, Flotation, Schmelze.

Ahrens, B., Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik. Stuttgart 1897.

Die Aufarbeitung des Goldes von der Fundstelle bis zum verarbeitungsfähigen Material beschreibt **G. Nicolaus** in **Prometheus 27, 820.**

Eine ausführliche Beschreibung der Goldgewinnung in Transvaal nach dem Amalgamations-, Chlorations- und Cyanidverfahren, bei letzterem besonders ausführlich die Theorie, die künstlichen Oxydationsmittel, den Cyanidverbrauch, die Laugerei der Sande und Schlämme, die Entgoldung der Cyanidlaugen auf elektrolytischem Wege nach dem Zink- und nach dem Zink-Bleiprozeß, die Betriebsresultate und Rentabilität bespricht **J. Loevy** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 246** und **18, 947** u. **984.** Vgl. auch die folgenden Kapitel.

Über Golderzaufbereitung berichtet **W. Hillmann** in **Metall u. Erz 10, 689,** im speziellen über Golderzaufbereitung in Johannesburg und die Einrichtungen zur Entfernung der Sandrückstände **Wettich, ebd. 10, 934** und **12, 129** u. **149.**

Beiträge zur Goldgewinnung bringt **R. Paulin** in **Chem.-Ztg. 1921, 285.**

Das älteste Verfahren der Gewinnung des gediegenen Goldes ist das der Aufbereitung, des Waschens des Sandes, der „Seifen“, die gediegenes Gold führen. Die alten Kulturvölker gingen dabei so vor wie heute noch die primitiven Völker. In flachen Holzschüsseln, Kürbis- oder Fruchtschalen wird der goldhaltige Schlamm mit viel Wasser durch kreisende, schüttelnde Bewegungen gewaschen, wobei der Sand weggespült wird und die Goldkörnchen und Stäubchen sich am Boden sammeln. Das Gold wird dann ausgeschmolzen. Im Laufe der Zeit wurden die Hilfsmittel zur Goldwäscherei bedeutend verbessert. Man wusch in einer Wiege oder im „long tom“, einem geneigten Gerinne mit Querleisten, mittels eines Wasserstrahles. Diese Gerinne sind oft mehrere hundert Meter lang. Um den Goldsand aus der Tiefe der Flüsse verarbeiten zu können, benutzt man Baggermaschinen. Die Goldwäscherei, die nach **Whitney** noch 1854 neun Zehntel der gesamten Goldproduktion ausmachte, ist seitdem immer mehr durch vorteilhaftere Prozesse verdrängt oder wenigstens ergänzt worden, da beim Waschen 10—20% Gold verloren gehen. Die alte primitive Goldwäscherei wird heute in Europa noch an der Donau, Save, in Ungarn, das Baggern in Neuseeland, Nordamerika und Rußland ausgeübt.

Eine rasche Methode zum Waschen von Gold mittels einer Saugpumpe, die die Entfernung von Säure- und Waschwasser rasch ermöglicht, beschreibt **W. S. Black** in **Eng. Min. Journ. 98, 1141.**

Über trockene Goldwäscherei, wie sie in einzelnen Gegenden Mexikos von den Eingeborenen durchgeführt wird, siehe das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 177.** Das zerkleinerte Erz wird in der Sonne der Verwitterung ausgesetzt, so daß bei der nachfolgenden Behandlung ein großer Teil des Goldes abgeschieden werden kann. Man trennt dann in einfachen Siebmaschinen durch Einblasen von Luft das taube Gestein ab und schmilzt aus den erhaltenen Konzentraten das Gold auf einen Feingehalt von 850—923% der Barren.

Ein mechanisches Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus Geröllen oder Sand ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Gut eine bestimmte Zeit auf 600—1000° erhitzt, worauf durch Magnetscheidung Konzentrate von Edelmetallpartikelchen gebildet und diese so von dem tauben Gestein geschieden werden. **(D. R. P. 313 434.)**

Interessant ist schließlich ein Goldwaschverfahren, das auf der Überführung des feinverteilten Goldes in den kolloidalen Zustand beruht. Man bedient sich hierzu des „Gogo“, das ist der Saft der auf den Philippinen heimischen Entada Scandens, einer stark saponinhaltigen Pflanze. Es wurde festgestellt, daß man mit diesem Saft oder auch mit reiner Saponinlösung, in letzterem

Fall unter Zusatz von Soda, in der Wärme aus Goldchlorid schon nach längerem Stehen kolloidales Gold erhalten kann. Dieselben Resultate erzielte man bei Verwendung von Goldchlorid, Gogo und Oxalsäure, Kalk und Soda. (**F. T. Eddingfield**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1913, I, 309.**)

In der Metallurgie des Goldes dürfte in absehbarer Zeit die Flotation zur Anreicherung von Golderzen bald allgemein eingeführt werden, besonders für kupfer- und eisenhaltige Golderze, bei denen schon ein geringer Gehalt an Kupferkies die Cyanidlaugerei wegen des erhöhten Cyanidverbrauches bei goldarmen Erzen unrentabel macht. Die Flotation soll dann die Abscheidung des Kupfers in Form eines Konzentrates bewirken, worauf man den Rückstand der üblichen Cyanidlaugerei unterwirft. In **Metallurg. Chem. Ing. 13, 308** erörtert **W. B. Blyth** die Schwierigkeiten des Problems und die Voraussetzungen, die für die Anwendung des Flotationsprozesses erfüllt werden müssen.

Über die Flotation eines Silberbleierzes mittels einer Säure und zweier Öle bei höherer Temperatur siehe **H. H. Smith**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 178.**

Vgl. auch das Schwimmverfahren zum Konzentrieren armer Gold- und Silbererze, bei dem das geölte Erz einem besonderen, im oberen Teil doppelwandigen Mischkasten zugeführt wird, wodurch bei Zuführung in der Mitte des Gefäßes eintretenden angesäuerten Wassers eine völlige Trennung der haltigen von dem tauben und unaufgeschlossenen Material bewirkt wird. (**D. R. P. 287 831.**)

Über die Konzentration gewisser Golderze und ihre Flotation mit säurehaltigem Grubenwasser und einem Zusatz von Carbolöl, Kreosotöl oder Harzöl siehe **W. C. Prosser**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 148.**

Bei der Gewinnung von Gold aus Pyriterzen nach dem Schaumschwimmverfahren setzt man als schäumendes Mittel Kohlen- oder Holzteer oder Paraffinöl nebst Kresol zu. (**E. P. 175 384.**)

Wenn das Gold nicht in gediegener Form vorliegt, sondern als Erz (meist zugleich mit Silber vereint) aufgearbeitet werden soll, gewinnt man die Edelmetalle durch Treibarbeit [328] bzw. trennt beide Metalle durch Zementation oder Verschmelzen mit Kochsalz: Das Silber bildet Chlorid und geht in die Schlacke oder verflüchtet sich. Man kann die Edelmetalle auch durch Erhitzen der haltigen Erze mit Kohle und Kochsalz zu flüchtigem Gold- und Silberchlorid verblasen, worauf man diese auf in den Kondensationskammern befindlichen Eisenplatten in metallischer Form niederschlägt. (**D. R. P. 212 215.**) Siehe auch Kapitel Edelmetallchloration [**341**]. Andre Scheidemittel waren Antimon, Schwefel und hauptsächlich Salpetersäure (Scheidewasser).

Zur einfachen Scheidung von Gold und Silber wirft man das Metallkorn in ein kochendes Gemenge von 4 Tl. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,25 und 3 Tl. Wasser. Auch bei sehr verschiedenem Verhältnis des vorhandenen Goldes zum Silber erzielt man so, ohne daß Zerfall eintreten würde, vollständige Scheidung. (**T. K. Rose, Eng. Min. Journ. 1905, 708.**)

Der Parkesprozeß zur Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen, die man in geschmolzenes Zink einträgt, ist in **Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 822** beschrieben. Das Zink nimmt schnell das Gold auf, während das Gestein als Schlacke goldfrei obenauf schwimmt und leicht entfernt werden kann. Die Legierung wird durch Destillation vom Zink befreit. Sind die Golderze schwefelhaltig, so müssen sie vor der Behandlung mit Zink dem Röstprozeß unterworfen werden.

Zur Abscheidung von Gold und Silber aus Barrenblei schmilzt man es in einem Tiegel unter Zusatz von etwas Cyankali als Flußmittel, fügt zur Bildung einer dicken Decke Zink zu und schmilzt, bis dieses zu schäumen beginnt, worauf man umrührt und langsam abkühlen läßt. Es bilden sich zwei Schichten von Blei und Zink, von denen das letztere die Edelmetalle enthält, die durch Auflösung des Zinks in Salzsäure leicht gewonnen werden können. (**A. P. 890 160.**)

330. Tellur. — Komplexe Edelmetallerze.

Priwoznik, P., Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen. Wien 1893.

Über Gewinnung des Tellurs aus Siebenbürger Golderzen siehe **A. Löwe, Journ. f. prakt. Chem. 60, 163.**

Die Tellurerzeugung umfaßt folgende Prozesse: Lösen der Erze in konzentrierter Schwefelsäure, Auslaugen mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser, Filtrieren, Fällen des Filtrates mit schwefliger Säure, Filtrieren des gefällten Tellurs, Waschen, Trocknen und Einschmelzen des Metallpulvers. Eine ausführliche Arbeit über die Tellurerzeugung von **J. Farbaky** findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 11.**

Zur Herstellung von metallischem Tellur laugt man das tellurhaltige Material durch Kochen mit Schwefelnatriumlösung und gepulvertem Schwefel aus und fällt die tiefgelbe Lösung mit Natriumsulfit, wobei ein pulveriger, grauer Niederschlag ausfällt, der nach dem Schmelzen silberweiße Farbe zeigt und mit Natriumthiosulfat geschmolzen nach dem Erstarren in einer Kohlensäureatmosphäre einen antimonartigen Regulus mit farnkrautähnlichen Krystallformen liefert. (**R. Schelle, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1235.**)

Zur Reingewinnung des Tellurs löst man das Rohprodukt in Königswasser, treibt das Chlor in der Hitze aus, filtriert von der Kieselsäure, fällt im Filtrat das Tellur mit schwefliger Säure und schmilzt es zur Überführung des erhaltenen braunen bis schwarzen Pulvers zu glänzen-

dem Metall im Wasserstoffstrom. Man kann das Rohprodukt auch unter Abkühlung in konzentrierter Schwefelsäure lösen, die purpurrote Lösung nach 48 Stunden vom abgeschiedenen Gips und Bleisulfat abgießen und nach Wiederholung des Absetzenlassens und Abgießens in dünnem Strahle in kaltes Wasser gießen. Das Tellur fällt dann in schwarzen Flocken aus und wird nach dem Waschen wie beschrieben verarbeitet, während die Begleitmetalle, besonders das Kupfer, in Lösung bleiben. Die Aufbereitung der Tellurerze selbst, wie sie auf den Siebenbürger Fundstätten üblich waren, beschreibt **F. M. Horn** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 157.** — S. a. bei „Selen" **[32]**.

Zur Gewinnung der Edelmetalle aus Schwefel, Arsen und Antimon enthaltenden Erzen behandelt man sie bei Rotglut (zur Verflüchtigung des Arsens) und zur Entfernung des Schwefels als Schwefelwasserstoff im Wasserstoffstrom und extrahiert aus dem an der Luft erhitzten Rückstande mit Schwefelsäure das Kupferoxyd, mit Salzsäure das Antimonoxyd, worauf man den Rückstand zur Reduktion des Silberchlorides mit Kalkmilch und etwas Melasse behandelt und der Amalgamation unterwirft. **(D. R. P. 10 716.)**

Zur Gewinnung der Edelmetalle aus metalloidhaltigen Erzen glüht man sie bei Luftabschluß zwecks Bildung von Alkalisulfosalzen mit Schwefelleber, laugt die Schmelze mit warmem Wasser aus und arbeitet das eingedampfte Laugenfiltrat, enthaltend Natriumsulfantimoniat, durch Glühen mit Eisenspänen auf Antimon auf. Der Auswaschrückstand wird zur Umwandlung der Schwefelverbindungen in Sulfate geröstet, das Rösterz mit schwacher Kochsalzlösung ausgelaugt, worauf man vom Chlorsilber filtriert, im Filtrat Kupfer, Zink und Eisen abscheidet und den Rückstand weiter mit Magnesiumchlorid auslaugt, in dem sich das Chlorsilber löst. **(D. R. P. 20 593.)**

Zur Aufarbeitung Gold und Silber enthaltender Arsen- und Schwefelerze soll man sie in mit Dolomit gefütterten Tiegeln mit Glätte oder Blei zusammenschmelzen. **(A. P. 305 846.)**

Die Gewinnung von Gold aus goldhaltigen Antimonerzen im Drehofen in Verbindung mit Saigeröfen ist in **D. R. P. 93 703** beschrieben.

Zur Verarbeitung edelmetallhaltiger, schwefliger Erze erhitzt man das Material mit einem Alkalisulfat, -nitrat, -carbonat oder -hydrat und mit Kohle, wirft die Masse in Wasser und erhält zwei Schichten, von denen die obere die gelösten Sulfosalze und die untere die Gangart und einen magnetischen Niederschlag enthält. Die obere, metallsalzhaltige Schicht wird dekantiert und mit Luft und schwefliger Säure gefällt, bis ein Niederschlag von Schwefeleisen und Schwefelmetallen entsteht, während Schwefelantimon und Schwefelarsen in Lösung bleibt. Man dekantiert nun die Lösung, aus der sich bei längerem Stehenbleiben Arsen und Antimon ausscheiden, und ververarbeitet den Schlamm, der fast alle Edelmetalle enthält, durch Verbleiung und Kupellation weiter. Aus dem magnetischen Satz werden etwa vorhandene Goldspuren durch Chlor oder Cyanür gewonnen. **(D. R. P. 89 779.)**

Zur Fällung der Edelmetalle als Sulfosalze erhitzt man das Gemenge des Erzpulvers mit Kohle oder Schwefel und einem Alkalisalz unter Luftabschluß, behandelt den erkalteten Brei mit Wasser und fällt aus der Lösung, die den größten Teil des Edelmetalles und nicht verflüchtigtes Arsenik und Antimon enthält, mit Salmiak nur das Edelmetall, während Arsen und Antimon in Lösung bleiben. **(D. R. P. 104 184.)**

Zur Aufarbeitung Arsen, Antimon und Tellur enthaltender goldhaltiger Erze erhitzt man das Material mit Alkalisulfid und Schwefel oder Natriumsulfat und Kohle unter Luftabschluß so schnell wie möglich auf helle Rotglut, wirft die erhitzte Masse sofort zur Abschreckung in das 2—3fache Gewicht kalten Wassers und erhält eine kolloidale Lösung des Goldes, der Begleitmetalle und eines Teiles des Schwefeleisens, dessen anderer Teil suspendiert bleibt und sich nach einigen Stunden als dunkler Schlamm abscheidet. Sättigt man nun die Lösung mit Schwefel, bis sie gelblich geworden ist, wobei evtl. mäßig verdünnt wird, so erfolgt Abscheidung des Goldes zusammen mit dem Schwefeleisen, während die Sulfosalze der Metalloide gelöst bleiben und abfiltriert werden. Das Gold-Schwefeleisengemenge wird wie üblich getrennt. **(D. R. P. 113 145.)** Nach einer Erweiterung des Verfahrens bringt man das Gold aus der Lösung der Sulfosalze und Sulfide durch bloßes Stehenlassen, gegebenenfalls unter Zusatz von Schwefel, zur Ausscheidung. **(D. R. P. 113 711.)**

Zum Aufschließen goldhaltiger Erze mahlt man sie trocken mit Calciumcarbid und feuchtet die Mischung dann an, so daß sich unter gleichzeitiger beträchtlicher Erhitzung Acetylen entwickelt, das nach der Gleichung



$$3\,Au_2Te + CaC_2 + 4\,H_2O = Au_6 + 2\,TeH_2 + CaTeO_3 + H_2O + C_2H_2$$

die vorhandenen Metalloide in Hydrate verwandelt, während das Gold unangegriffen bleibt. Bei Gegenwart von Kieselsäure oder Quarz ist das Verfahren ebenfalls anwendbar, da diese Umhüllungsschichten durch das Acetylen aufgeschlossen werden. **(D. R. P. 109 455.)**

Zur Trennung der Edelmetalle von Arsen, Antimon und Tellur führt man diese Begleitmetalle durch Erhitzen des Erzes mit Bariumsulfocarbid in lösliche Sulfide über, die durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden können. Das Reagens erzeugt man durch Schmelzen von 2 Tl. Bariumsulfat und 1 Tl. Kohlenstoff im elektrischen Ofen. Es entwickelt in Berührung mit Wasser Schwefelwasserstoffgas und eignet sich daher auch zur Fällung von Metallen, besonders der Edelmetalle aus Cyanid- oder Chloridlösungen. **(D. R. P. 135 904.)**

Zur Gewinnung von Edelmetallen aus schwefel- und antimonhaltigen Erzen, unter Erzeugung eines mit Edelmetallen stark angereicherten Antimons, unterwirft man dieses im redu-

zirenden Schmelzprozeß gebildete Produkt einem nicht zu Ende geführten Röstprozeß und schmilzt ein Gemisch des Röstproduktes mit Antimonschwefel weiter zur Bildung einer Schlacke, die nur noch Spuren gelösten Goldes enthält. **(D. R. P. 237 552.)**

Zur Aufarbeitung eines Erzes oder Hüttenmateriales (Speise usw.), das z. B. 14% Silber, 29% Arsen, 6% Antimon, 6% Eisen, 5% Nickel und 7% Kobalt enthält, behandelt man das Material wiederholt mit Bisulfat allein oder auch im Gemenge mit Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd, wobei nach jeder Behandlung eingetrocknet bzw. geröstet wird. Durch Steigerung der Schwefelsäuremenge und Erhöhung der Temperatur kann man so auch das Silber in lösliche Form überführen, doch empfiehlt es sich, das ursprüngliche Material vor der Behandlung mit Bisulfat bzw. Säure mit so geringen Mengen Kohle unter Luftzutritt zu erhitzen, daß die komplexen Erze gespalten werden und das vorhandene Arsen sich zum Teil verflüchtigt. Durch diese Vorbehandlung werden Materialien, die sonst durch Bisulfat nur schwer angegriffen werden, aufgeschlossen. Man erhält z. B. aus dem Erz obiger Zusammensetzung 20% der ursprünglichen Menge als Rückstand, der 0,658% Arsen, 0,594% Antimon, 0,2% Silber und weder Kobalt noch Nickel enthält, so daß also alle Bestandteile ohne Silberverlust fast völlig in Lösung gebracht werden. **(D. R. P. 285 791.)**

Zur Verarbeitung von Erzen, die Verbindungen des Silbers, Nickels und Kobalts mit Arsen enthalten, jedoch bleifrei sind, verschmilzt man das Erz mit Kupfer, wodurch das Entweichen von Arsendämpfen und damit auch Silberverluste, die erfahrungsgemäß beim Abdampfen der Arsendämpfe stets eintreten, vermieden werden, und raffiniert das Schmelzprodukt dann wie üblich auf elektrolytischem Wege. **(D. R. P. 238 608.)**

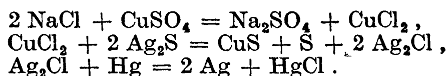
Um Gold und Silber auf trockenem Wege von Kupfer zu scheiden, verschlackt man das Material unter Luftzutritt, wobei nur das Kupfer und zum Schluß etwas Silber in die Schlacke gehen, während das Gold und die Hauptmenge des Silbers unverschlackt zurückbleiben. Zum Schluß setzt man zur besseren Zurückhaltung des Silbers Blei zu. Die Kupferoxyd und Kupfersilicat enthaltende Schlacke wird dann wie üblich reduziert. **(R. Carpenter.)**

Zur Gewinnung von Edelmetallen aus Kiesen schmilzt man diese ohne Schwefelverlust im elektrischen Ofen zur Bildung einer dünnflüssigen Schlacke und behandelt den entstehenden Stein nach Regelung seines Schwefelgehaltes, sei es durch Zufügung von Schwefel, durch Beigabe entsprechender Erze oder durch Zufügung schwefelfreien Eisens (auch durch Abröstung eines Teiles des Schwefels) mit Säure. Man erhält so in der entstehenden Lauge alles Eisen, während die Edelmetalle mit dem Kupfer in sulfidischer Form zurückbleiben und dann nach einem bekannten Verfahren voneinander getrennt werden. **(D. R. P. 289 260.)** Vgl. **E. P. 2971/1908.**

331. Silberamalgamation.

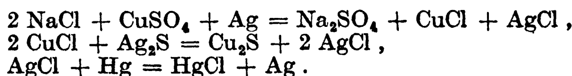
Eine nähere Beschreibung der Edelmetallamalgamation nach **D. R. P. 11 415** und **15 532** bringt **A. Görz** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 181.**

Der Amalgamationsprozeß zur Gewinnung des Silbers wurde 1557 von **Bartholomê de Medina** in Mexiko eingeführt, kam dann bald nach Peru und Südamerika und wird seitdem in Amerika in großem Umfang, und zwar noch heute, in der alten Form des Patioprozesses oder der amerikanischen Haufenamalgamation ausgeführt. Geeignet dafür sind die einfachen und zusammengesetzten Sulfide des Silbers, weniger geeignet die Halogenide, ungeeignet die silberhaltigen Blenden, Kiese und Fahlerze. Die Erze werden in Quetschen zerkleinert und dann in der „Arrastra", einer Schleppmühle, mit Wasser zwischen schweren Steinen fein zermahlen. Das Mahlgut wird auf dem „Patio", dem Amalgamierhof, in kreisrunden Haufen ausgebreitet, befeuchtet und mit Kochsalz, Kupfersulfat und fein zerstäubtem Quecksilber vermengt. Auf die Tonne Erz werden 40—60 kg Kochsalz und 4—6 kg Kupfersulfat und für jedes Kilogramm Silber 8 kg Quecksilber verwendet. Es bildet sich nun in dem Haufen Silberamalgam. Über die dabei verlaufenden chemischen Reaktionen ist man sich nicht klar, vor allem ob das Cupro- oder das Cuprichlorid der Hauptfaktor bei der Bildung des Silberchlorids ist, das dann vom Quecksilber unter Lösung zu Amalgam zersetzt wird. **Fernandez** nimmt Bildung von Cuprichlorid und eines Silberchlorürs nach den Formeln an:



$$2\,NaCl + CuSO_4 = Na_2SO_4 + CuCl_2\,,$$
$$CuCl_2 + 2\,Ag_2S = CuS + S + 2\,Ag_2Cl\,,$$
$$Ag_2Cl + Hg = 2\,Ag + HgCl\,.$$

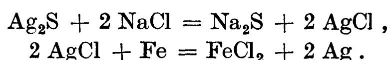
Nach **Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. 1881, 302** setzt sich das durch Calcination von Kupferkiesen erhaltene Magistral, im wesentlichen Kupfervitriol, mit dem kochsalzhaltigen Erze zu Kupferchlorid um, das seinerseits mit dem Silber des Erzes unter Bildung von Chlorsilber und Kupferchlorür reagiert. Ebenso tritt Wechselwirkung mit Quecksilber ein, so daß sich unmittelbar Kalomel und Kupferchlorür bildet, von denen das letztere noch vorhandenes Silbersulfid reduziert und gemeinsam mit dem Quecksilber aus dem Silberchlorid Silber in Freiheit setzt, das sich mit dem Quecksilber amalgamiert, im Sinne der Gleichungen



$$2\,NaCl + CuSO_4 + Ag = Na_2SO_4 + CuCl + AgCl\,,$$
$$2\,CuCl + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl\,,$$
$$AgCl + Hg = HgCl + Ag\,.$$

Das Amalgam wird durch Verwaschen im „Settler", einer Art Rührbottich, vom Erzmehl getrennt, durch Segeltuch gepreßt, das Quecksilber abdestilliert und das Silber eingeschmolzen. Dieser Patioprozeß dauert 3—6 Wochen und arbeitet mit einem Quecksilberverlust von 10—20% und einem Silbergewinn von 60—80%, er ist demnach ziemlich teuer, doch erhielt er sich bis in unsere Zeit, da er bei dem Mangel an Brennmaterial der einzige Weg zur Gewinnung des Silbers war.

In Europa wurde das Amalgamationsverfahren im 18. Jahrhundert ausgearbeitet. Es entstand die europäische Fässeramalgamation. Die Erze werden mit Kochsalz chlorierend geröstet, das zerkleinerte Silberchlorid wird in rotierenden Fässern mit Eisen- oder Kupferspänen feucht vermengt, wodurch es zu Silber reduziert wird. Nach einigen Stunden gibt man Quecksilber hinzu, es tritt Amalgamation ein; aus dem Amalgam wird das Quecksilber abdestilliert:



$$Ag_2S + 2\,NaCl = Na_2S + 2\,AgCl\,,$$
$$2\,AgCl + Fe = FeCl_2 + 2\,Ag\,.$$

Dieses Verfahren wurde auch vielfach zur Aufarbeitung silberhaltiger Steine, Speisen, Kupfersteine, Schwarzkupfer usw. benutzt. Jetzt wird die Silberamalgamation nur noch sehr wenig betrieben.

332. Goldamalgamation.

Schon die Sarazenen scheinen Quecksilber zur Gewinnung des Goldes aus Erzen verwandt zu haben. In Deutschland scheint das Verfahren zuerst im Anfang des 14. Jahrhunderts verwendet worden zu sein, und zwar in Böhmen. Seitdem wurde es in einfachster Form benutzt: man rührte die zerkleinerten Erze in Fässern mit Quecksilber und destillierte das gebildete Amalgam. Als dann in Amerika der Silberamalgamprozeß eingeführt wurde, verwendete man die gleichen Verfahren: Patio-, Fässer-, Pfannenamalgamation auch für die Goldgewinnung, denn die silberhaltigen Erze führten auch meist Gold. Aus Erzen, die neben wenig Silber vorwiegend Gold enthalten, gewinnt man das Gold jetzt nach dem Verfahren der Pochwerks- und Plattenamalgamation. Die sortierten und zu Faustgröße zerkleinerten Erze kommen mit Wasser gemischt in den Pochtrog. Hier werden sie von einem 500—600 kg schweren Stempel aus Eisenhartguß, der in der Minute 80—100 mal herniederfällt, in 24 Stunden fein zermahlen. Im Pochtrog befindet sich Quecksilber, und schon hier bildet sich ein Teil des Amalgams, das von Zeit zu Zeit aus dem Trog entfernt wird. Der übrigbleibende Erzbrei fließt nun langsam über die Platte des Amalgamationstisches, die aus versilbertem Kupfer oder Muntzmetall mit einer Quecksilberschicht besteht.

Nach einem verbesserten Verfahren leitet man das mit Wasser angerührte Erzmehl in wagerechter Richtung zwischen zwei Quecksilber- oder Amalgamierschichten hindurch, so daß bei einer Weglänge von 4 m und einer Ausflußgeschwindigkeit von 1—2 m pro Sekunde bei einer Flüssigkeitshöhe von 1—2 mm 90—100% des amalgamierbaren Goldstaubes gewonnen werden. **(D. R. P. 136 160.)**

Den Boklewskyschen Zentrifugalamalgameter **(D. R. P. 268 582)**, mit dem man viel reineres Goldamalgam zu erzeugen vermag, als mittels Kupferplatten, und in dem das feine Schwimm- und Blattgold sehr gut zurückgehalten wird, während es sonst mit der über die Kupferplatten fließenden Trübe wegschwimmt, beschreibt **J. Grünhut** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 59, 363, 381 u. 395.** Vergl. die Amalgamiervorrichtung zur Goldaufbereitung mit übereinander angeordneten rotierenden Schalen nach **D. R. P. 272 446.**

Das Gold amalgamiert sich und wird von Zeit zu Zeit abgekratzt. Das Amalgam wird mit viel Quecksilber verflüssigt, um die oben schwimmenden Verunreinigungen abschöpfen zu können, worauf man es durch Leinwand oder Leder preßt und in Retortenöfen destilliert. Das Retortengold wird zur Reinigung in Graphittiegeln mit Borax und anderen Flußmitteln geschmolzen. Durch Amalgamation kann aus den Erzen nur das freie Gold ausgezogen werden. Der vom Amalgamationstisch abfließende Erzbrei, die Pochtrübe, enthält noch etwa die Hälfte des gesamten im Erz vorhandenen Goldes. Die Pochtrübe hat 3 Bestandteile: die Sände oder Tailings sind das grobe, aus Kieselsäure bestehende Material, das fast frei von Pyrit und gut perkolierbar ist, die Kiese enthalten fast ausschließlich Pyrit, die Schlämme sind die feinen, tonhaltigen, lehmigen Bestandteile der Trübe, die nicht perkolierbar sind. Die Pochtrübe wird weiter auf Gold verarbeitet, und zwar durch Cyanidlaugerei meist Sände und Schlämme, durch den Chlorationsprozeß die Kiese.

In den Vereinigten Staaten wurden 1913 noch 21,5% des Goldes auf dem Amalgamationswege gewonnen. Nach Untersuchungen von **F. A. Thomsen** und **R. Keffer** eignet sich bei einem einfachen Golderz allein das Quecksilber in reiner Form zur Goldabscheidung, während bei Gegenwart von Sulfaten zum Beispiel 5% Zink-, Mangan- bzw. Eisensulfat, wie sie häufig in oxydierten Erzen vorkommen, nicht das Quecksilber, sondern Amalgam, und zwar in erster Linie Blei- und Zinnamalgam die besten Resultate ergeben. Dies ist auf die größere Widerstandsfähigkeit des Amalgams gegenüber der Wirkung der vorhandenen Verunreinigungen zurückzuführen, während beim reinen Golderz die Affinität des Quecksilbers zum Golde größer ist, als jene zum Amalgame. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 572.)**

333. Erzvorbereitung, Quecksilberzusätze, elektrochemische Amalgamierung, Amalgamverarbeitung.

Zur Vorbehandlung der Erze zur Amalgamation soll man sie mit Bisulfat, dem Rückstand der Salpetersäurefabrikation aus Chilesalpeter, erhitzen. **(A. P. 309 168.)**

Zur Edelmetallgewinnung röstet man die Erze mit Kalk zum Zwecke, sie der Amalgamierung zugänglicher zu machen. Vorteilhaft wird zur Verhinderung des Zusammenfließens der Masse ein Zuschlagmittel beigegeben. **(D. R. P. 150 640.)**

Die Löslichkeit des Goldes in Quecksilber ist relativ gering, doch erhöht sie sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Palladium. Dieses stört dagegen bei der Chloration [340] und dann empfiehlt es sich, die Golderze vor der Chlorierung mit Kochsalz zu rösten, da dadurch ein großer Teil des Palladiums als $PdCl_2$ entfernt wird. **(F. Freise, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1911, 243 ff.)**

Beim Amalgamierprozeß der Gold- und Silbererze tritt bisweilen der Übelstand des „Krankwerdens" des Quecksilbers ein, das heißt, es wird mattgrau und bildet feine Kügelchen, die sich nicht mehr zu größeren Kugeln vereinigen. **Crookes** wies als erster darauf hin, daß eine Spur Natrium dem Quecksilber zugesetzt, als Reduktionsmittel wirkt, das die, das Vereinigen der Tröpfchen verhindernde Oxyd- und Sulfidschicht beseitigt. **(Dingl. Journ. 177, 476.)**

Zur Vermeidung des Krankwerdens des zur Edelmetallamalgamierung dienenden Quecksilbers setzt man ihm etwa 1% Zink oder Cadmium und ferner während der Amalgamation stark verdünnte Säure-, Alkali- oder Salzlösung zu und bewirkt so Wasserstoffentwicklung und damit völligen Abschluß jedes Quecksilberteilchens von der äußeren Luft. **(D. R. P. 52 904.)**

Es wurde auch empfohlen bei der Amalgamation der Golderze Ammonverbindungen und Alaun zuzusetzen. **(A. P. 342 422.)**

Zur Ausführung der Pochwerksamalgamation setzt man dem Quecksilber im Pochtrog eine seinem Überschuß entsprechende Menge reinen Bleies zu und erhält so einen Amalgamschaum, der ebenso wie das Quecksilber allein Edelmetalle aufzunehmen vermag. Überdies hat dieser Schaum die Eigenschaft, auch die Verbindungen der Edelmetalle aus den Erzen zu extrahieren. **(D. R. P. 85 496.)**

Statt des Quecksilbers allein soll es zweckmäßiger sein, eine schmelzende Legierung von Blei, Zinn, Zink, Wismut und Quecksilber zur Amalgamation von Gold und Silber zu verwenden. **(A. P. 314 578.)**

Nach einem anderen Amalgamierverfahren setzt man das Erzpulver dem Dampf des Quecksilbers, evtl. im Gemenge mit Ammoniak oder einem anderen Gas, aus, das die Amalgamation erleichtert, wenn das Gold mit anderen Stoffen bedeckt ist. **(D. R. P. 86 076.)**

Bei der Amalgamation zur Gold- und Silbergewinnung läßt man auf den Erzbrei außer, wie in **D. R. P. 86 076** beschrieben, Ammoniak auch noch Bromgas einwirken, wodurch die Fette und Öle, die die Fähigkeit des Quecksilbers, sich mit Edelmetallen zu amalgamieren, beeinträchtigen, verseift werden und das Amalgam auf den Platten rein bleibt. **(D. R. P. 129 437.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens ersetzt man das Bromgas ganz oder teilweise durch Chlorgas und erzielt so bei manchen Gold- und Silbererzen eine bessere Wirkung als mit dem Brom allein. **(D. R. P. 131 606.)**

Über elektrochemische Amalgamierung durch Verwendung von Platten, auf denen das Quecksilber aus einer Quecksilberchloridlösung elektrolytisch niedergeschlagen wird, bzw. in einem Goldwaschtrog, der mit elektrolytisch untereinander verbundenen Quecksilberrippen versehen ist, siehe **E. E. Carey, Min. Scien. 59, 311.**

Bei der elektrochemischen Plattenamalgamierung leitet man die Wasser-, Schlamm- und Sandmassen über amalgamierte Kupferplatten, die zugleich als Kathode dienen, wodurch die Affinität des elektrolytisch abgeschiedenen Quecksilbers für Metalle und Gase so gesteigert wird, daß das Gold sich sofort, das Platin in Gegenwart von Natrium mit ihm legiert und der kathodisch entstehende Wasserstoff ebenfalls vom Quecksilber absorbiert wird und reduzierend, also reinigend, wirkt. Das Verfahren, für das eine 5-PS-Dynamomaschine genügt, um täglich 500 t Material zu bewältigen, dürfte die älteren Methoden verdrängen, da es auch zur Ausbeutung sehr armer Erze dienen kann. **(E. L. E. Carey,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1609.)**

Nach **W. Heyme** arbeitet man mit einer Stromstärke von 5 Amp./qm und einer Spannung von 5—10 Volt, und vermag damit 95—99%, in manchen Fällen sogar 100%, des nicht eingekapselten Goldes zu binden. Näheres in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 276.**

Zur Abscheidung der Edelmetalle aus den Amalgamen erhitzt man diese mit Salpetersäure, wobei Gold und Platin ungelöst bleiben, und fällt aus der Lösung, die Silber, Quecksilber und die unedlen Metalle enthält, das erstere Metall mittels eines geeigneten Fällungsmittels aus. **(D. R. P. 100 478.)**

334. Edelmetallaugereiprozesse. Literatur und Allgemeines über Cyanidlaugerei.

Kühn, E., Die chemischen Vorgänge bei der Cyanidlaugerei von Silbererzen. Halle 1912. — Borchers, R., Fortschritte der Edelmetallaugerei während der letzten Jahrzehnte. Halle 1913.

Chemische Betrachtungen zur Cyanidlaugerei von Silbererzen veröffentlicht **E. Kühn** in **Metallurgie 1911, 399, 421, 464 u. 481.**

Über die chemischen Vorgänge beim Edelmetall-Cyanidlaugungsprozeß siehe die Abhandlung von **G. Bodländer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 583.**

Einzelheiten über die Cyanidlaugerei, die Wirkung der Durchlüftung des Schlammes, die Schlammbewegung nach dem Parral - Tanksystem usw. bringen **B. Macdonald, T. H. Aldrich** und **L. Cohen,** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1979.**

Über die hydrometallurgische Behandlung von komplexen Gold- und Silbererzen, die vorbereiteten Operationen zum Cyanidprozeß, wie das oxydierende und chlorierende Rösten, die Reduktion, Amalgamation, Flotation und über die sich auf die Art der Cyanidlösung, die Einwirkungsdauer und die Beeinflussung der Fällung durch Begleitmetalle beziehenden Einzelheiten siehe **G. H. Clevenger** in **Metallurg. Chem. Eng. 14, 203.**

Die Behandlung der goldhaltigen Mineralien nach **Châtelet,** durch Zerkleinerung der Erze, Erhitzen zur Zersetzung der vorhandenen Schwefel- und Schwefelarsenverbindungen auf 800°, folgendes Cyanidlaugen, Ausfällung des Goldes durch Zink, Entfernung des Zinkes durch Glühen und nachfolgende Behandlung mit Schwefelsäure und schließliches Schmelzen des Goldes im Tiegel schildern **Chevauche, Verron** und **Allemand** in **Genié Civ. 65, 257.**

Über neuere Versuche aus dem Gebiete der Aufbereitung goldhaltiger Erze, vornehmlich der Pyrite, und zwar den Röstprozeß, den Cyanidprozeß und den nur unter Einschränkungen anwendbaren Permanganatprozeß, schließlich über die Anwendung der Sulman - Teedmethode, die auf der Löslichkeit des Goldes in einer mit Cyanbromid versetzten Cyankaliumlösung beruht, berichtet **F. Freise** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 60, 227, 241, 260** u. **270.** Zum Schlusse der ausführlichen Arbeit bespricht Verf. die Goldfällungsmittel, besonders die Anwendung von Kupfersulfid und von Gerbsäure.

Die Behandlung gold- und silberhaltiger Erze erfolgt selten allein nach dem Cyanidprozeß, sondern man führt gleichzeitig zwecks möglichst weitgehender Extraktion der Edelmetalle andere Prozesse durch, die entweder selbst wieder den Cyanidprozeß ergänzende Extraktionsverfahren sein können oder Vorbehandlungsverfahren, die das Material in die günstigste Form für die Cyanideinwirkung bringen sollen. Je nach Art der Erze ist die Wahl der Methoden naturgemäß verschieden und man arbeitet dementsprechend mit oder ohne Konzentration, Oxydation, Entschwefelung oder Ammoniaklaugerei, letzteres dann, wenn Erze mit geringen Mengen löslichen Kupfers vorliegen. Auch die Amalgamation ist ein Verfahren, das zuweilen in Kombination mit der Cyanidlaugerei Anwendung findet. **(H. A. Megraw,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 246.)**

Neuerdings tritt auch die Flotation in Wettbewerb mit der Cyanidlaugerei, da das erstere Verfahren sich in den Betriebskosten niedriger stellt, obwohl es nur ein Konzentrat liefert, während die Cyanidlaugerei direkt zu einem verschmelzbaren Metallgemisch führt. Es wird daher stets auf Art des Erzes und Nebenumstände ankommen, wenn es sich darum handelt, zwischen den beiden Aufarbeitungsarten zu wählen. **[8 ff.]**

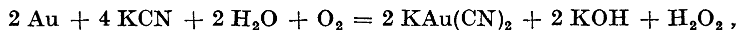
Cyanidierapparate zur Edelmetallgewinnung aus armen sulfidischen und silicatischen Erzen bei gewöhnlichem bzw. Überdruck sind z. B. in **A. P. 956 655** und **959 301** beschrieben. Siehe auch **D. R. P. 257 648** und **268 582.**

Über eine kontinuierliche Methode der Cyanidlaugerei für Gold- und Silbererze, wodurch die Automatisierung der Operation bewirkt wird, siehe **J. E. Rothwell** in **Metallurg. Chem. Eng. 1911, 373.**

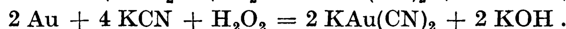
Über die Kosten der Cyanidlaugerei siehe **H. A. Megraw,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 391.**

335. Cyanidlaugerei von Golderzen.

Die größten Mengen Goldes aus Sulfiden und Telluriden, Amalgamationsrückständen, Tailings, Schlämmen usw. werden heute durch die Cyanidlaugerei gewonnen. Das Verfahren kam in Transvaal, dem Hauptgoldlande, im Jahre 1890 in Form des Arthur - Forrestprozesses auf und fand bald auch in den Vereinigten Staaten, Mexiko, Chile, Australien usw. Verbreitung. Beim Mac Arthur-Forrestprozeß wird das Gold mit verdünnter Cyankaliumlösung ausgelaugt, wobei sich nach **G. Bodländer** intermediär Wasserstoffsuperoxyd bildet; jedenfalls ist Sauerstoff zu der Reaktion, die nach folgenden Formeln verläuft, unbedingt nötig:



$$2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH + H_2O_2\,,$$



$$2\,Au + 4\,KCN + H_2O_2 = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH\,.$$

Man versuchte die Wirkung des Luftsauerstoffes durch Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Bariumperoxyd, Mangandioxyd, Kaliumchlorat, -permanganat, -bichromat, organische Nitroverbindungen usw. zu ersetzen, doch hat sich das Lufteinblasen in den Erz-Laugenbrei am besten bewährt. Die Cyanidlaugerei ist ungeeignet für Erze, die größere Mengen unedler Metalle wie Kupfer, Zink oder Eisen enthalten. Nach einem örtlichen Verfahren werden die Konzentrate des Cyanidprozesses zur Vermeidung von Cyanidverlusten durch Bildung von Eisencyaniden aus vorhandenem basischem Ferrisulfat zuerst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und dann nach erfolgter Dekantation mit Kalkmilch deutlich alkalisch gestellt, worauf die Cyanidbehandlung in bestimmter, von **A. B. Parsons (Eng. Min. Journ. 1911, 386)** beschriebener Weise durchgeführt wird.

Die Durchführung des Prozesses ist aber auch dann schwierig, wenn gleichzeitig Palladium in den Erzen vorhanden ist (vgl. die ähnliche Wirkung des Platinmetalles beim Amalgamations-

prozeß **[333]**, insofern, als es mit dem Gold teilweise in Lösung geht; seine Löslichkeit, die an und für sich gering ist, wird bei einem hohen Gehalt der Legierung (etwa 15%) an Palladium stark herabgesetzt.

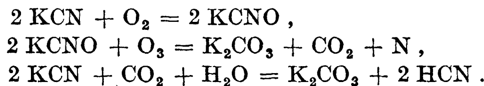
Auch die Korngröße der Erzteilchen, die Art der Zerkleinerung und des Mühlenmateriales spielen eine Rolle. Die Korngröße soll 0,2 mm Durchmesser und 0,1 mg Gewicht nicht überschreiten, größere Goldpartikel werden vom Cyankalium nicht angegriffen. Sind sie vorhanden, so muß der Cyanidlaugerei die Amalgamation vorangehen.

Die Wichtigkeit der Feinerzzerkleinerung für die Edelmetall-Cyanidlaugerei geht daraus hervor, daß Körner, die auf einem Siebe von 40 Maschen blieben, Edelmetall im Werte von 15,5 M., bei 80 Maschen für 7,7 M., bei 150 Maschen für 4,1 M. Edelmetall enthielten. Nach **F. C. Brown** empfiehlt es sich in der Zerkleinerung so weit zu gehen, daß 90% des Erzes durch ein 200-Maschensieb gehen, das Material bei gleichzeitiger Durchlüftung mit schwacher Cyanidlauge zu rühren, die goldhaltige Lösung durch Dekantation oder Filtration abzutrennen und die Edelmetalle mit Zink zu fällen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2131.**)

Nach **D. R. P. 246 509** vermahlt man die vorgebrochenen Erze mit etwa 25% Wasser in Kugelmühlen zu einem feinen Dickbrei, der erst dann durch Zusatz größerer Wassermengen und innige Mischung in die dünnflüssige Trübe verwandelt wird.

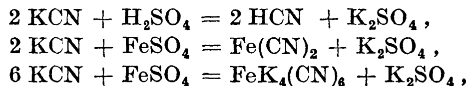
Von Bedeutung für die der Laugerei vorangehende Erzzerkleinerung ist ferner die Art des Mühlgangmateriales (Eisen- oder Steinwalzen). **J. M. Tippet** (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 129**) stellte durch Versuche fest, daß die Erzteilchen sich beim Vermahlen zwischen Eisenwalzen mit Eisen umhüllen, so daß die Goldpartikel bei der folgenden Auslaugung auch in starker Cyanidlösung nicht in Lösung gehen und die normale Ausbeute von 70—80% darum auf 50% Gold, bezogen auf das Gewicht der Rückstände, sinkt.

Theoretisch sind zum Lösen von 3 Gewichtsteilen Gold nur 2 Gewichtsteile Cyanid nötig, in der Praxis braucht man aber für 1 Tl. Gold 40—200 Tl. Cyanid, da es durch den Sauerstoff in Cyanat und Carbonat und weiter durch die entstehende Kohlensäure völlig in Carbonat übergeführt wird:



$$2\,KCN + O_2 = 2\,KCNO\,,$$
$$2\,KCNO + O_3 = K_2CO_3 + CO_2 + N\,,$$
$$2\,KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2\,HCN\,.$$

Auch durch die Eisensalze und die Schwefelsäure, die aus den Pyriten entstehen, wird Cyankalium zersetzt:



$$2\,KCN + H_2SO_4 = 2\,HCN + K_2SO_4\,,$$
$$2\,KCN + FeSO_4 = Fe(CN)_2 + K_2SO_4\,,$$
$$6\,KCN + FeSO_4 = FeK_4(CN)_6 + K_2SO_4\,,$$

weshalb man zur Zerstörung der freien Säure und der Eisensalze das Laugegut mit überschüssigem Kalk verrührt.

Die Pochtrübe des Amalgamationsverfahrens wird durch Aufbereitung in Spitzkästen in Sande oder Tailings mit groben Bestandteilen, in die feinen Schlämme oder Seimes und in die pyrithaltigen Kiese, die durch den Chlorationsprozeß aufgearbeitet werden, getrennt. Die gut gerösteten und zerkleinerten Sulfide oder Telluride oder die Sande werden in runden Stahlbottichen von 100—400 t Fassungsvermögen auf einem Filterboden aus Cocosmatten aufgefüllt, worauf man etwa die Hälfte ihres Gewichtes einer 0,05—0,2 proz. Cyankaliumlösung aufgießt. Die Lösung filtriert durch den Erzbrei, perkoliert und wird nach 12—18 Stunden abgelassen. Es folgt dann eine zweite Laugung mit 0,02—0,1% Kaliumcyanidlösung, oft eine dritte und dann eine zweimalige Wasserwaschung. Der Prozeß dauert 4—6 Tage, je nach der Durchlässigkeit des Laugegutes.

Über eine rasch arbeitende Methode der Cyanidlaugerei von Edelmetallerzen, bei der man in 11 Minuten 96% des vorhandenen Goldes und 98% des Silbers gewinnen kann, unter Verwendung eines Reinohlapparates, in dem die Erz-Cyanidpülpe unter weiterem Cyanidzusatz erhitzt und bei Gegenwart von Luftsauerstoff gerührt wird, worauf man die Lauge in Absatzkästen klärt, filtriert und weiter zur Zinkbehandlung leitet, siehe **Metallurg. Chem. Eng. 12, 734.**

Ein Laugungsverfahren von Golderzen nach dem Cyanidprozeß ist ferner durch Anwendung besonderer Laugungströge mit Gegenstrom der Laugenflüssigkeit und des Erzschlammes gekennzeichnet. (**D. R. P. 91 514.**)

Vgl. auch Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Golderz mittels Cyankaliumlösungen unter Anwendung eines Kreislaufes im Laugungsbehälter. (**D. R. P. 170 566.**)

Siehe auch Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von feinverteilten Erzen mit einer Cyanidlösung unter gleichzeitigem Einblasen von Luft, wobei man die Flüssigkeit aus dem Laugenbehälter dadurch abzieht, daß sie durch poröse Wände hindurchgesaugt wird, die in Berührung mit der vom Erz durchsetzten Lösung steht. Das Verfahren eignet sich vor allem zur Behandlung von armen, sehr schwer schmelzbaren Schwefelerzen. (**D. R. P. 219 306.**)

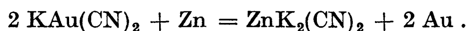
Über Verbesserungen im Cyanidprozeß, besonders durch Anwendung beständig wallender Bewegung des Tankinhaltes mittels eines Luftstromes, der durch einen porösen Boden in Zementboden in den Tank geblasen wird, siehe **D. R. P. 287 199** und **E. G. Spilsbury**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2150.**

Viel schwieriger ist die Extraktion des Goldes aus den Schlämmen, da sie für die Cyanidlösung undurchlässig sind. Man entgoldet sie entweder nach dem Dekantation- oder dem Filterpressenverfahren. Beim Dekantationsverfahren werden die Schlämme in Spitzkästen bis auf ca. 50% vom Wasser befreit und in Rührbottichen mit Kaliumcyanidlösung verrührt, dann läßt man absitzen, dekantiert die Goldlösung, verrührt von neuem mit Cyanidlösung, dekantiert und setzt dies so lange fort, bis kein Gold mehr in Lösung geht.

Ein auf ein schlammiges Erzgut mit einem Goldgehalt von 33—49 M. pro Tonne angewandtes kontinuierliches Dekantationsverfahren, das mit einem Verlust von nur 13 Pf. Gold pro Tonne arbeitet, beschreibt **H. C. Parmecke** in **Metallurgie 11, 25.**

Beim Filterpressenverfahren wird der mit Cyankaliumlösung angerührte Schlamm in Filterpressen ausgepreßt und der Preßkuchen mit Wasser ausgewaschen.

Aus der Cyanidlauge wird nach **Mac Arthur** und **Forrest** das Gold mit Zink gefällt entsprechend der Gleichung

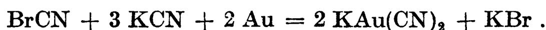


$$2\,KAu(CN)_2 + Zn = ZnK_2(CN)_2 + 2\,Au\,.$$

Die Lauge läuft durch etwa zehn hintereinandergeschaltete Holzkästen, in denen auf einem Sieb frische Zinkspäne oder Zinkstaub ausgebreitet werden. Das Gold scheidet sich auf dem Zink als schwammige schwarze Masse ab und wird mit Wasser abgespritzt. Aus sehr verdünnten Cyanidlaugen wird das Gold besser mit Zinkspänen, die durch 10 Minuten langes Eintauchen in eine 10proz. Bleiacetatlösung einen Bleiüberzug erhalten haben (galvanische Kette), zur Abscheidung gebracht. Das schwammige Gold wird getrocknet, das Zink durch Rösten oder durch Behandeln mit Schwefelsäure entfernt und der Rückstand mit Borax, Glaspulver, Sand, Soda, Flußspat, Mangandioxyd oder dgl. eingeschmolzen, wobei Gold mit einem Feingehalt von 900—910/1000 resultiert.

Die Fällung der Edelmetalle aus der Cyanidlösung durch körniges Zink wurde erstmalig in **D. R. P. 47 358** beschrieben.

Die elektrolytische Abscheidung des Goldes aus der Cyanidlauge nach Siemens & Halske ist nicht von der Konzentration der Lauge abhängig. Als Kathoden werden Bleifolie, dünne Bleiplatten, als Anode Eisenblech, auf dem sich Berlinerblau bildet, verwendet. Man muß mit geringer Stromdichte arbeiten, da sich sonst nicht metallisches Gold, sondern komplexe Goldcyanidverbindungen abscheiden. Die Blei-Goldkathoden werden eingeschmolzen, das Gold wird abgetrieben; die Ausbeute beträgt ca. 80%. Aus dem gebildeten Berlinerblau wird das KCN durch Behandeln mit Natronlauge, Verdampfen und Schmelzen mit Kaliumcarbonat wiedergewonnen. Die Goldtellurerze, namentlich in Westaustralien, werden am besten in Form von Schlämmen mit Lösungen von 0,2% Cyankalium und 0,05% Bromcyan ausgelaugt, nach der Gleichung:



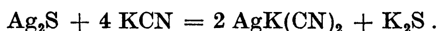
$$BrCN + 3\,KCN + 2\,Au = 2\,KAu(CN)_2 + KBr\,.$$

336. Silbererzcyanidlaugerei.

Sehr viel später als zur Goldgewinnung versuchte man die Cyanidlaugerei zur Extraktion des Silbers zu benutzen, denn man war der Ansicht Silbersulfid, das ja der Hauptbestandteil der Silbererze und der silberführenden Golderze ist, sei in Cyankalium unlöslich. Durch Versuche, die man 1902 in Amerika, 1906 in Mexiko anstellte, wurde erwiesen, daß der Cyanidprozeß sich auch für Silbererze rentabel gestalten lasse, die Silbererz-Cyanidlaugerei ist sogar so weit ausgebildet, daß sie in Zukunft die übrigen Silberabscheidungsverfahren verdrängen dürfte.

Zur Cyanidlaugerei des Silbers eignen sich besonders die Halogensilbermineralien, während die Anwesenheit von metallischem Silber, Silbersulfid und schwerschmelzbaren Antimonsilbermineralien den Lösevorgang sehr ungünstig beeinflußt. Man arbeitet daher bei diesen schwieriger ausführbaren Laugungsprozessen mit Oxydationsmitteln, besonders mit Ozon, oder verwendet für Antimonmineralien in geschlämmtem Zustande Chlor unter gleichzeitiger Anwendung von Dampf, so daß Antimon und Arsen chloriert werden und auch das Gold in einen leichter löslichen Zustand übergeführt wird. (**D. Mosher,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1690.)**

Der chemische Vorgang bei der Silbererzcyanidlaugerei ist folgender:



$$Ag_2S + 4\,KCN = 2\,AgK(CN)_2 + K_2S\,.$$

Durch Luftoxydation entstehen aus dem K-Sulfid Polysulfide, unter deren Einfluß das Cyankalium unter Bildung von Rhodanverbindungen zersetzt wird. Um dies zu verhindern setzt man Bleiacetat, jedoch im Unterschuß, zu, da sich bei völliger Umwandlung des K_2S in Bleisulfid Bleicyanid und aus diesem weiter durch Luftoxydation Bleioxyd und Blausäure bilden würde. Man rechnet im allgemeinen pro Tonne Erz mit einem Zusatz von 0,3 kg Bleiacetat. **(C. Göpner, Metallurgie 1909, 134 u. 137.)**

Über die günstige Beeinflussung der Cyanidextraktion von Silbererzen durch bestimmte Mengen Bleiacetat, während Zinksalze diese günstige Wirkung verringern oder aufheben, siehe ferner **C. R. Morris, Eng. Min. Journ. 100, 189.**

J. B. Empson hat 1908 gefunden, daß aus reinem Silbersulfid durch Kaliumcyanid in 36 bis 48 Stunden 93—97% des Silbers extrahiert wurden, aus Sanden in 14—21 Stunden. Silbererze,

die 1215 g Ag und 4,5 g Au in der Tonne enthielten und die eine Korngröße hatten, daß sie durch ein 150-Maschensieb gingen, wurden mit einer 38proz. Natriumcyanidlösung, die Bleiacetat enthielt, durch Verrührung in 48 Stunden bis auf 97,3% extrahiert. Im großen und ganzen verläuft die Silbercyanidlaugerei geradeso wie die des Goldes. Das Silber wird aus der Lauge entweder mit Zinkspänen oder elektrolytisch gefällt.

Wenn gold- und kupferhaltige Silbererze vorliegen, wird das sulfidische Erz nach Passierung amalgamierter Platten und Abscheidung des Schlammes in Sandform mit Kalk gemischt, 12 Stunden gelaugt, dann 6 Tage der Luft ausgesetzt und hierauf 4 Tage mit einer 0,2proz. Cyanidlösung behandelt, wodurch 85—90% des Silbers und 90—92% des Goldes ausgebracht werden. Gefällt wird die Lösung in Zinkkästen. Der lufttrockene Schlamm wird im Verhältnis von 1 : 2 mit Sand gemischt dem gleichen 18tägigen Laugungsprozeß unterworfen. **(A. Chiddey, Eng. Min. Journ. 1905, 1053.)**

Ein Verfahren der Cyanidlaugerei, angewandt auf ein kompliziert zusammengesetztes komplexes Silbererz des Kobaltdistriktes von Ontario beschreibt **H. A. Megraw** (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 2**): Das Rohmaterial enthält etwa 2211 Unzen Silber und 33% Arsen, 3% Nickel und 6% Kobalt in der Tonne, wird verschmolzen und hierbei in vier Produkten erhalten: Arsen, das sich verflüchtigt, Silber und Schlacke, die wie üblich aufgearbeitet werden, und Speise. Die Speise enthält pro Tonne 1400 Unzen Silber, 25% Arsen, 20—25% Kobalt, 12—15% Nickel, 15—20% Eisen, 5—10% Schwefel und 0,5—2% Kupfer. Sie wird zur teilweisen Entfernung des Schwefels und Arsens geröstet und dann, immer noch mit einem Gehalt von 6—7% Arsen unter Kochsalzzusatz in bestimmter Weise chlorierend geröstet, so daß der größte Teil des Silbers, bis zu 98%, in die für die Cyanidbehandlung geeignete lösliche Form übergeht. Man laugt nun, ohne auf die sonst vorhandenen Bestandteile und das vorhandene Arsenat Rücksicht zu nehmen, mit Natriumcyanidlösung aus, die etwa 1% Ätznatron enthält, klärt die Lauge, fällt das Silber aus und verschmilzt es mit geringem Zusatz von Borax und Soda in eigenen Öfen. Die Cyanidbehandlungsrückstände werden auf Kobalt- und Nickeloxyd verarbeitet.

Über die Cyanidierung von Silbererzen unter Zusatz von Bromcyan zur Erhöhung der oxydierenden Kraft der Cyanidlösung und das verschiedene Verhalten der verschiedenen Silberlegierungen und Silbererze gegen die Cyanidlauge siehe **P. Holt**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2386** und das folgende Kapitel.

337. Cyankaliumersatz, Laugenzusätze (Oxydationsmittel), Lösungsbeschleunigung.

Die Laugung von Edelmetallen aus Kupfererzen mit einer Lösung von Cyankalium, Ammoniumcarbonat und Kochsalz ist in **A. P. 323 222** beschrieben.

Über die Verwendung von Ammoniumcyanid bei der Laugung kupferhaltiger Golderze und seine Vor- und Nachteile gegenüber dem üblichen Alkalicyanid siehe **A. Jarman** und **E. Le Gay Brereton**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 107.**

Zur Extraktion von Gold und Silber aus Kupfererzen, die Antimon, Arsen und andere Elemente enthalten, behandelt man sie mit Cyanwasserstoffsäure im Entstehungszustande unter Luftabschluß, wobei ausschließlich die Edelmetalle, nicht aber die anderen Elemente in Lösung gehen. Neutrale oder alkalisch reagierende Erze müssen vorher mit angesäuertem Wasser behandelt werden, worauf man das Material mit einer schwachen Cyanidlösung anrührt und im geschlossenen Gefäß mit überschüssiger Säure behandelt. **(D. R. P. 247 831.)**

An Stelle des Cyankaliums kann man nach **D. R. P. 138 867** zur Auslaugung der Golderze das rohe, aus Carbiden und Stickstoff unter Anwendung von Flußmitteln erhaltene Umschmelzprodukt verwenden. Die Entfernung des überflüssigen Kohlenstoffes ist unnötig.

Zur Edelmetallerzbehandlung elektrolysiert man die Erze in einer Lösung, die cyanogenhaltiges Material und eine Amidin- oder Amidverbindung (Harnstoff, Guanidin, Formamid, Oxamid, Cyanamid, Dicyanamid usw.) enthält. Man kann auch das Erz direkt in einer Cyanamidlösung lösen. Nach einer anderen Ausführungsform setzt man der Elektrolytlösung ein Halogensalz zu bzw. regeneriert die cyanogenhaltige Lösung durch Zusatz von Cyanamid usw. und nachfolgende Elektrolyse und behandelt die Erze dann erst mit dieser Lösung. Einzelheiten und die Wirkungsweise der einzelnen, je nach dem Erz verschieden zusammengesetzten Lösungen finden sich in der ausführlichen Schrift. **(D. R. P. 233 194.)**

Zur Beschleunigung der Auflösung des Goldes in wässeriger Cyanidlösung setzt man ihr gewöhnlichen Alkohol zu, dessen Wirkung darauf beruht, daß er siebenmal mehr Sauerstoff zu lösen vermag als Wasser, so daß schon geringe Prozentsätze des Alkohols genügen, um die Lösung erheblich zu beschleunigen. Die Verwitterungsprodukte der Gangart sind in Alkohol weniger löslich als in wässeriger Cyanidlösung. **(D. R. P. 160 738.)**

Durch Zusatz von Ferricyankalium zu der Cyanidlauge soll man erheblich an Cyankalium sparen können. Auch andere Oxydationsmittel (Permanganat, Chromat, Manganat usw.) erfüllen den Zweck. **(D. R. P. 66 764.)**

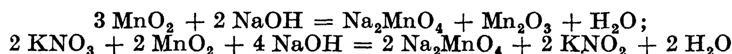
Die Auflösung der Edelmetalle bei der Cyanidlaugerei wird überhaupt durch Zusatz von Oxydationsmitteln wesentlich beschleunigt. Von diesen sind jedoch alle jene Stoffe, die, wie z. B. Alkali- und Erdalkalisuperoxyde, Hypochlorite, Mangansalze usw., das Cyankalium zu oxydieren vermögen, ungeeignet, wogegen die Persulfate auf das Cyansalz auch bei Temperaturen bis zu 45° nicht einwirken und dennoch die Löslichkeit befördern. **(D. R. P. 85 239.)** Dieses Verfahren

läßt sich auch zur Bereitung eines Lösungsmittels für Gold und Silber verwenden. Man erhält eine diese Edelmetalle mit Leichtigkeit lösende haltbare Mischung, wenn man 10 Tl. Pottasche oder festes Ätzkali mit 40 Tl. Kaliumpersulfat und 50 Tl. Cyankalium zu einer innigen Mischung verreibt. **(D. R. P. 85 243.)**

Zur Verarbeitung von Tellurgolderzen behandelt man das Material wegen seiner Schwerschmelzbarkeit, da die Röstung, Trommelchlorierung und Konzentrierung für arme Erze zu kostspielig ist, mit starker Alkalipersulfatlösung und folgend oder vereint mit Cyanidlösung, oder mit einer Lösung, die Persulfat, Alkalijodid und Cyankalium enthält. In letzterem Falle ist das Ziel die Bildung von Alkalihypojodit, das zusammen mit Alkalipersulfat das Tellur lösen soll, während das Cyankalium als Lösungsmittel für das Gold dient. **(B. Crows,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2201.)**

Die Wirkung des Persulfates wird durch die Gegenwart von Ferrocyan oder Ferricyan wieder aufgehoben, durch Zusatz eines Halogensalzes jedoch befördert. Beispiele in der Schrift. **(D. R. P. 88 201.)**

An Stelle des früher benützten Kaliumpermanganates kommt jetzt als lösliches Oxydationsmittel ausschließlich das aus Pyrolusit im Sinne der Gleichungen



$$3\,MnO_2 + 2\,NaOH = Na_2MnO_4 + Mn_2O_3 + H_2O;$$
$$2\,KNO_3 + 2\,MnO_2 + 4\,NaOH = 2\,Na_2MnO_4 + 2\,KNO_2 + 2\,H_2O$$

erhaltene rohe Natriummanganat zur Verwendung. Man erhitzt die etwa 40% Mangan enthaltenden Erze mit Ätznatron im Muffelofen während 8 Stunden bei 560° und erhält nach vierstündigem Abkühlen ein 28% Natriummanganat enthaltendes Produkt, das wegen seiner leichten Oxydierbarkeit in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. **(F. Wartenweiler, Zentralbl. 1919, I, 212.)**

Zur Edelmetallaugerei verwendet man ferner im Sinne der Gleichung



$$3\,KCN + KOCN + 2\,Au = 2\,KAu(CN)_2 + K_2O$$

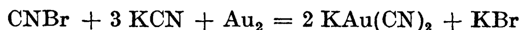
ein Gemisch von Alkalicyanid und cyansaurem Alkali, das man dadurch erhält, daß man Cyanidlösung in Diaphragmenzellen mit Kohlenanoden und kleineren Eisen- oder Kupferkathoden elektrolysiert, wobei man durch Probeentnahme den Grad der Umwandlung des Cyanides in das Cyanat feststellt. Um zu verhindern, daß die Lauge sich im stetigen Betrieb aufbraucht, setzt man ihr zeitweise kleine Mengen Cyanid zu und elektrolysiert die Lösung am positiven Pol oder bewirkt die Cyanidumwandlung in Cyanat besser noch in einer gesonderten Elektrolysiervorrichtung, aus der die frische Lauge der Laugungsapparatur wieder zugeführt wird. **(D. R. P. 86 075.)**

Nach einem anderen Verfahren eignen sich auch aromatische Nitrokörper, ferner auch Nitroglycerin als Lösungsbeschleuniger bei der Cyanidlaugerei, was sich z. B. darin äußerte, daß ein Goldblech von 0,11 g Gewicht nach zweitägigem Stehen in einer Cyankaliumlösung, die Nitrobenzol enthielt 88%, ohne jenen Zusatz jedoch nur 2% an Gewicht verlor. Während der Extraktion aus Erzen setzt man zweckmäßig gleichzeitig ein Alkalicarbonat oder ein Alkalihydrat zu **(D. R. P. 85 244.)**

Bei der Extraktion von Edelmetallen aus ihren Erzen setzt man der Cyankaliumlösung das Salz eines minder edlen Metalles zu, das durch das edle Metall aus seiner Verbindung verdrängt und ausgefällt wird, während Gold bzw. Silber in Lösung gehen. **(D. R. P. 89 818.)**

338. Weitere Edelmetallaugungsverfahren: Bromcyan, Thiosulfat, Alkalisulfid.

Zur Erhöhung der Lösefähigkeit des Cyankaliums für Edelmetalle, hauptsächlich für Gold, setzt man ihm Halogencyan zu. Die mit Wasser verdünnte Lösung wirkt bei kurzer Einwirkungsdauer auf die Nebenbestandteile des Erzes (Kupferkies oder Eisenkies) nicht ein, und man erhält bei der folgenden Fällung der Lösung mit Zink eine reine Goldfällung. Statt vom fertigen Halogencyan auszugehen



$$CNBr + 3\,KCN + Au_2 = 2\,KAu(CN)_2 + KBr$$

kann man auch die Cyankaliumlösung mit der nötigen Menge des Halogens versetzen



$$Cl_2 + KCN = KCl + CNCl$$

oder durch Zusatz von Haloidelementen zu Cyanverbindungen Doppelcyanide oder Sulfocyanide herstellen, die ähnlich wirken. Das Verfahren ist auch auf Ablaugen der Edelmetallgewinnung nach der Zinkbehandlung anwendbar. Es scheidet sich aus diesen Ablaugen nach Zusatz des Halogens unter Zersetzung des Zinkcyans



$$K_2Zn(CN)_4 + 2\,Cl_2 = 2\,KCl + Zn(CN)_2 + 2\,CNCl$$

die regenerierte Haloidcyanverbindung aus, die mit Cyankalium vermischt, wieder Lösungszwecken zugeführt werden kann. **(D. R. P. 83 292.)**

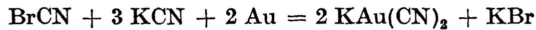
Über die Goldextraktion nach dem Bromcyanprozeß und die Fällung des Goldes mit Zinkrauch siehe das kurze Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 237.**

Zur Ausführung der Golderz-Bromcyanlaugung behandelt man das zerkleinerte Erz mit Kaliumcyanid vor und verrührt es dann mit der nach Gleichung



$$2\,KBr + KBrO_3 + 3\,KCN + 3\,H_2SO_4 = 3\,BrCN + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O$$

erhaltenen Bromcyanlösung, die entsprechend der Gleichung



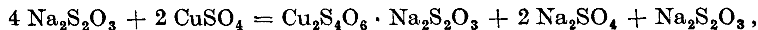
$$BrCN + 3\,KCN + 2\,Au = 2\,KAu(CN)_2 + KBr$$

wirkt, worauf aus dem Kaliumgoldcyanid das Gold wie üblich in Freiheit gesetzt wird. **(E. W. Nardin, Metallurgie 1908, 178.)**

Zum Ausbringen des Goldes und Silbers aus ihren Erzen auf nassem Wege digerierte **Percy** schon im Jahre 1850 **(Dingl. Journ. 115, 281)** die gerösteten Erze bei sehr gelinder Wärme mit einer sehr verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, filtrierte, versetzte mit verdünnter Schwefelsäure und erhitzte zum Kochen. Der braune getrocknete Niederschlag wurde mit Probierblei kupelliert, und das goldhaltige Silberkorn mit Salpetersäure behandelt, um das Silber von dem Golde zu scheiden.

Die kalte Extraktion des Silbers aus seinen gerösteten Erzen mit einer Lösung von 1 Tl. unterschwefligsaurem Natron in 100 Tl. Wasser und seine Gewinnung als Schwefelsilber (Fällung mit Natriumsulfid) wurde ferner von **Paterno** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1852, 430** beschrieben.

Die Aufarbeitung edelmetallhaltiger Erze, die Arsen und Antimon enthalten, mit Thiosulfat im Gemisch mit Kupfervitriollösung nach der Gleichung



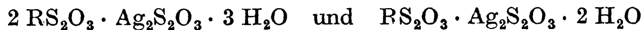
$$4\,Na_2S_2O_3 + 2\,CuSO_4 = Cu_2S_4O_6 \cdot Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3\,,$$

so daß sich Natriumkupferthiosulfat bildet, in dem das Kupfer leicht durch Silber ersetzt werden kann, ist in **E. P. 5431/1884** beschrieben.

Dieses von **Russel** verbesserte Pateraverfahren der Extraktion chlorierter Silbererze mit Natrium- oder Natriumkupferthiosulfat und Ausfällung des Silbers als Sulfid durch Calcium hydrosulfid führt zu einer Erzentsilberung bis auf 0,008—0,012%.

In **Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. 1884, 38** u. **70** bespricht **Th. Egleston** eingehend die Extraktion von Gold- und Silbererzen mit Natriumhyposulfit. Vgl. **A. P. 295 815, 295 886, 295 887** und **296 710.**

Über Auslaugung von Silbererzen mit Natriumhyposulfitlösung unter Bildung der Doppelsalze



$$2\,RS_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 3\,H_2O \quad \text{und} \quad RS_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$$

siehe auch **A. P. 320 590** und **Kosmann** in **Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. 1885, 13.**

Zur Extraktion der Edelmetalle aus Golderzen verwendet man eine entsprechend verdünnte wässerige Lösung von 2% Natriumthiosulfat, 0,75% Eisenchlorid und 1—2% Natrium- oder Calciumacetat, die innerhalb 6 und 12 Stunden, gegenüber 1—2proz. Cyankaliumlösung in dem gleichen Zeitraum, die 15—20fache Goldmenge extrahiert. **(D. R. P. 95 444.)**

Bei der Goldlaugerei kann man sich auch einer Lösung von 1 Mol. Natriumthiosulfat, 2 Mol. neutralem Kaliumchromat und 6—12 Mol. Salzsäure, oder statt der letzteren eines Gemisches von Natriumbisulfat und Chlornatrium bedienen. Nach etwa zwölfstündiger Laugung versetzt man die abgezogene Lösung mit einer aus Schwefelnatrium, Natronlauge (zur Vermeidung der Schwefelwasserstoffentwicklung) und einigen Prozenten jedes der genannten Salze bestehenden Flüssigkeit, und fällt aus ihr das Gold durch Zink oder elektrolytisch. Auf letzterem Wege wird auch die Chromlösung regeneriert. **(D. R. P. 83 975.)**

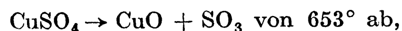
Auch eine Lösung von Chromsäure in Kochsalz-, Magnesiumchlorid- oder Bromkalilösung vermag Gold zu lösen ohne auf die Metalloxyde einzuwirken. Diese Lösung eignet sich daher zur Extraktion von Gold aus Erzen oder Rückständen, die keine Schwefelmetalle enthalten. **(D. R. P. 85 570.)**

Besser noch als Natriumthiosulfat wirkt hinsichtlich des Lösungsvermögens Ammoniumthiosulfatlösung, die jedoch für technische Verwendung zu teuer ist, so daß Natriumthiosulfat als Lösungsmittel angewendet wird, wenn es auch nur 25% der Lösefähigkeit des Ammoniumsalzes aufweist. **(F. Freise, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1911, 243 ff.)**

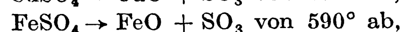
Zur Aufarbeitung von Antimon enthaltenden Edelmetallerzen trägt man diese in eine heiße Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium ein und filtriert die Sulfantimoniatlösung von dem Edelmetallniederschlag. Um etwa in Lösung gegangenes Gold zu gewinnen, fällt man aus der Sulfantimoniatlösung zunächst nur etwa 2% Schwefelantimon aus. die das gesamte Gold enthalten. **(D. R. P. 33 097.)**

339. Wasser-, Säure-, Kochsalzlaugerei.

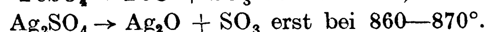
Beim sog. Wasserlaugereiprozeß von **Ziervogel** wurde der mehlfein gemahlene edelmetallhaltige Kupferstein in zweiherdigen Flammöfen geröstet. Es entsteht Eisen- und Kupfersulfat, das sich bei höherer Temperatur, bei einer zweiten Röstung in Oxyd und SO_3, zersetzt; die freiwerdende Schwefelsäure sulfatisiert das Silber. Der erste Röstprozeß findet unter 590°, der zweite bei etwa 700° statt:



$$CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_3 \text{ von } 653° \text{ ab,}$$



$$FeSO_4 \rightarrow FeO + SO_3 \text{ von } 590° \text{ ab,}$$



$$Ag_2SO_4 \rightarrow Ag_2O + SO_3 \text{ erst bei } 860\text{—}870°.$$

Das Silbersulfat laugt man mit warmem Wasser aus, aus der Lösung wird das Silber durch Kupfer gefällt und in Graphittiegeln eingeschmolzen. Beim Ziervogelprozeß blieben im Garkupfer: 1849: 0,0504% Silber, 1851: 0,0441%, 1853: 0,0264%, 1855: 0,0251%, 1861: 0,0215%.

Nach einem kombinierten Sulfatisierungs- und Chlorierungsverfahren behandelt man das Erzmehl während 4—5 Stunden in einer Drehtrommel mit einer Salzsäure-Schwefelsäuremischung, die man in der Weise bereitet, daß man aus zwei Behältern Chlor- und Schwefeldioxydgas durch einen mit Campher gefüllten Turm leitet, das gebildete Sulfurylchlorid in die Trommel einführt und hier mit gleichzeitig eingeleitetem Dampf zu jenen Säuren umsetzt. Nach der Laugung und dem Absitzenlassen wird die Lösung abgezogen und wie üblich aufgearbeitet. **(A. P. 965 714.)**

Es wurde auch empfohlen silberhaltige Erze mit Braunstein enthaltender Salpetersäure auszuziehen und das gelöste Silber mit Salzsäure zu fällen. **(E. P. 6371/1884.)**

Nach dem Verfahren der Kochsalzlaugerei von **Augustin,** 1843 in Mansfeld eingeführt, werden die Erze, auch Kupferstein, zuerst allein geröstet, wobei Ag_2S in Ag_2SO_4 übergeht, und dann mit Kochsalz geröstet, um Ag_2SO_4 in AgCl überzuführen. Nun wird das Röstgut mit heißer konzentrierter Kochsalzlösung behandelt, wobei sich AgCl löst; aus der Lösung wird das Silber mit Kupfer ausgefällt: $AgCl + Cu = Ag + CuCl$. Aus der übrigbleibenden, kupferchlorürhaltigen Lauge wird das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen.

Zur Silberextraktion aus Kupferniederschlägen, die man aus Kupfererzen durch Laugung und Fällung erhält, röstet man die im Gemenge mit Kochsalz, Soda und Wasser brikettierten Massen, so daß Kupferoxyd und Silberchlorid entstehen, von denen man das letztere mit heißer Kochsalzlösung auslaugt. **(E. P. 3923/1877.)**

Die Laugung der mit Kalk und Kohle gerösteten Edelmetallerze mit einer heißen, Salz, Cyankalium und Kupfersulfat enthaltenden Lösung ist in **A. P. 283 461** beschrieben.

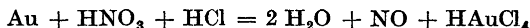
Die Gewinnung von Silber, Kupfer und Blei durch Behandlung der Erze mit Kupferchlorid und Kochsalz und folgendes Auslaugen der Masse mit Dampf ist in **D. R. P. 13 616** beschrieben. Vgl. die Aufarbeitung von schwefelhaltigen Silber-Bleierzen in geröstetem Zustande mit etwa 15proz. Salzsäure nach **D. R. P. 13 792.**

Bei der Aufbereitung von Golderzen röstet man das Material zur Schwefelverbrennung und zur Umwandlung der Metalle in Halogenverbindungen mit Kochsalz, mahlt das Röstgut und laugt es sodann, je nach der Natur der gebildeten Chloride oder Chlorüre, entweder unmittelbar mit Cyankalium oder vorher mit Wasser oder mit 12—14grädiger Kochsalzlösung aus. Durch dieses Vorlaugen befreit man das metallische Gold von den Halogenverbindungen, so daß es leichter angreifbar wird. Die mit Halogenverbindungen gesättigten Laugen werden durch Eisen reduziert; aus dem vom Eisen befreiten Zement scheidet man das Gold z. B. durch Behandlung mit Blei ab. **(D. R. P. 103 730.)**

340. Weitere Goldlösungsmittel (Halogengold, Knallgold, Goldoxyd). Chlorationsverfahren allgemein.

Deutschl. Goldchlorid- (-salz-) ½ 1914 E.: 2,06; A.: 185.81 dz.

Zur Auflösung von Gold in Königswasser, die sich nach der Gleichung



$$Au + HNO_3 + HCl = 2\,H_2O + NO + HAuCl_4$$

vollzieht, mischt man entsprechend diesen theoretischen Mengen 200 Tl. konzentrierte Salzsäure und 45 Tl. konzentrierte Salpetersäure und verdünnt das Gemisch mit der gleichen Wassermenge. **(E. Přiwozník, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 58, 549.)**

Beim Lösen der Gold-Silberlegierungen hindert die Bildung einer Chlorsilberschicht den weiteren Angriff des Königswassers. Man setzt daher Ammoniumsalze zu und vermag dann die meisten dieser Legierungen (1 g) in einem Gemisch von 5 g Salmiak, 5 g Ammoniumnitrat und 5 ccm Königswasser leicht und in kleinen Volumen zu lösen. 1 g einer Legierung aus 625 Tl. Gold und 375 Tl. Silber löst sich in 15 ccm konzentrierter Salzsäure, 5 ccm konzentrierter Salpetersäure, 10 g Salmiak und 3 g Ammoniumnitrat unter Stickstoffentwicklung, wobei sich purpurbraune Krystalle der Verbindung



$$3\,AgCl \cdot 4\,AuCl_3 \cdot 8\,NH_4Cl$$

ausscheiden, die sich auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung von Chlorsilber lösen. **(W. B. Pollard, Zentralbl. 1920, I, 877.)**

Zur Herstellung des Chlorgoldkaliums werden 100 g Gold in einer Mischung von 100 g Salpetersäure und 400 g Salzsäure aufgelöst, die Lösung wird eingedampft, der Rückstand verdünnt und mit 58 Tl. Kaliumbicarbonat abermals zur Trockne gebracht. Man nimmt mit Wasser auf, filtriert und dampft zur Krystallisation ein. Dieses, ebenso wie das mit 73 Tl. Natriumbicarbonat erhaltene Doppelsalz, ist völlig neutral und für photographische Zwecke geeignet. **(Dingl. Journ. 156, 287.)**

Zur Abscheidung des Goldes als Knallgold (Ammoniakgold) löst man den Rückstand der eingedampften Königswasserlösung von 6 g Feingold in etwa 1 l destilliertem Wasser und verrührt die in einer flachen Porzellanschale befindliche Lösung mit 200 g reinem Salmiakgeist, kocht dann die Flüssigkeit samt dem entstandenen Niederschlag, bis das Ammoniak völlig ver-

trieben ist, läßt erkalten, wäscht den filtrierten Rückstand mit heißem, destilliertem Wasser und verwendet das Präparat sofort in feuchtem Zustande, da es eingetrocknet eine explosive Verbindung ist. **(G. Nicolaus, Elektrochem. Zeitschr. 18, 207.)**

Zur Gewinnung von kaum hygroskopischen schönen Goldchloridkrystallen läßt man die Lösung langsam abkühlen, ohne den Punkt abzuwarten, wo sie wirklich erstarrt, und gießt dann von den schon gebildeten Krystallen den noch flüssigen Teil ab. Man erhält so eine Masse von den glänzendsten Farben, die aus einem Netzwerk deutlicher Prismen besteht. **(Polyt. Notizbl. 1865, Nr. 20.)**

Darstellung des Goldoxydes: Neutrale Goldchloridlösung wird mit Ätzkali alkalisch gemacht und mit Chlorbariumlösung niedergeschlagen; der gelbe Niederschlag wird mit Salpetersäure erwärmt, wodurch das Goldoxyd sich ausscheidet, das man mit Wasser völlig aussüßt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1846, 402.)**

Feinverteiltes Gold löst sich ferner in kochender Salzsäure besonders leicht, wenn zugleich organische Stoffe, z. B. Methyl-, Amylalkohol, Chloroform, Äthylalkohol, Chloralhydrat, Phenol, Rohrzucker, Glycerin, Trioxymethylen und Formaldehyd — nach abnehmender Wirksamkeit angeordnet — vorhanden sind. **(N. Awerkiew, Z. f. anorg. Chem. 1909, 1.)**

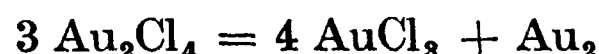
Für die Lösung der Metalle der Goldgruppe verwendet man eine Mono- oder Polynitrosulfosäure, der man etwas Kochsalz zugesetzt hat. Durch Reduktion der Nitrogruppen verbindet sich der frei werdende Sauerstoff mit dem Natrium des Kochsalzes, das gebildete Natriumhydroxyd wird durch die Sulfosäure neutralisiert und das frei werdende Chlor löst die Edelmetalle auf. **(A. P. 884 705.)**

Ein anderes Lösungsmittel für Gold erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Ferrocyankalium und 2 Tl. Kochsalz bei möglichst niederer Temperatur, um Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden, wobei man weiter etwas Kohle zusetzt, die die Zersetzung des Cyans verhindern soll. Diese feste Verbindung bildet in wässeriger Lösung das Goldlösungsmittel. sie ist auch sonst an Stelle des Cyankaliums für photographische und elektrolytische Zwecke verwendbar. **(D. R. P. 86 098.)**

Gold löst sich auch in salzsauren Lösungen von Cuprichlorid und Ferrichlorid u. z. mit steigender Konzentration der Säure und des Salzes, bei dem Eisensalz bis zu einer gewissen Grenze. Ebenso steigert die Erhöhung der Temperatur von rund 40° auf rund 100° die Löslichkeit beim Eisensalz um das elffache, beim Kupfersalz um das 32fache. Bei Verdoppelung der Säurekonzentration steigt die lösende Wirkung der Kupfersalzlösung bei 40° um das siebenfache, bei 100° um das fünffache. Beim Kupfersalz hat die Löslichkeit des Goldes keine Grenze, die Menge des gelösten Goldes ist proportional der Zeit. Jedenfalls scheidet sich aus heißen Cuprisalz-Goldlösungen, im Gegensatz zu den Eisensalzlösungen, beim Abkühlen kein Gold aus. **(W. J. Mc. Caughey,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 995.)**

Auf der Verwendung chlorwasserstoffsaurer, kochsalzhaltiger Eisenchlorid- oder -sulfatösung beruht das sog. Chloridierverfahren zur Extraktion von Silber und Gold. Man erhält so Lösungen mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 95% Silber und 60—88% Gold, die elektrolytisch unter Zusatz einer sehr geringen Menge Leim aufgearbeitet werden. **(M. Vaygouny,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2182.)**

Ein Verfahren zum Feinen und Geschmeidigmachen von sprödem und durch andere Metalle verunreinigtem Golde mit in die Goldschmelze eingeleitetem Chlorgas ist in **Dingl. Journ. 188, 25** beschrieben.



Behandelt man Gold mit Chlor, so entsteht Auro-Aurichlorid, Au_2Cl_4, das bei Gegenwart von Feuchtigkeit in AuCl und $AuCl_3$ mit Wasser nach der Gleichung

$$3\,Au_2Cl_4 = 4\,AuCl_3 + Au_2$$

zerfällt. Ebenso verhält sich Aurochlorid bei Wassergegenwart. Chloriert man daher goldhaltige Erze, die vorher befeuchtet werden, so erfolgt die Bildung jener Chloride. Bei Gegenwart von Silber entsteht so zugleich eine schützende Haut von Halogensilber, das die Extraktion des Goldes erschwert, doch kann man die Extraktion zu einer vollständigen machen, sogar dann, wenn die Legierungen oder Erze bis zu 20% Silber enthalten, wenn man mit Chlor übersättigte Lösungen zur Anwendnugn bringt. Das Chlorsilber wird aus den vom Gold entlaugten Rückständen mit Thiosulfat ausgezogen. **(H. O. Hofmann** und **M. G. Magnuson,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 37.)**

Das eigentliche Chlorationsverfahren wurde 1846 von **Plattner** und **Perry** eingeführt; es dient zur Extraktion der Edelmetalle, namentlich des Goldes aus armen Schwefelerzen, Abbränden, Pochtrüben der Amalgamation. Die Kiese der Pochtrüben werden durch Schlämmen von der Gangart befreit, worauf man die erhaltenen Konzentrate, die hauptsächlich Pyrite enthalten, bis zur absoluten Schwefelfreiheit totröstet, da bei Gegenwart von auch nur 6,5% Schwefel bei der nun folgenden Behandlung 15,20% des Goldes verloren gingen.

Nun werden die Konzentrate in Fortschauflungs- oder ähnlichen Öfen mit Kochsalz chloricrend geröstet, mit Wasser befeuchtet und in rotierenden Fässern mit Chlor (aus Chlorkalk und Schwefelsäure) behandelt. Dadurch geht das Gold in Goldchlorid über, das ausgelaugt und zu Gold reduziert wird. Meist benutzt man hierzu Ferrosulfat, es wird aber auch mit Holzkohle oder Schwefelwasserstoff reduziert. Das ausgefällte Gold wird mit Borax, Kochsalz und Salpeter zur Reini-

gung eingeschmolzen. Der Chlorationsprozeß liefert ein Gold vom Feingehalt 900—950 : 1000 und ein Ausbringen von 95—98%. An Stelle des Chlors wird in neuester Zeit auch vielfach Brom benutzt.

Über die Wirkung gleichzeitig vorhandenen Palladiums auf die Löslichkeit des Goldes in Chlor s. **[333]**.

Auch die Tailings der goldhaltigen tellurischen Erze unterwirft man dem Chlorationsverfahren, das heißt behandelt sie mit aus Chlorkalk und Schwefelsäure entwickeltem Chlor in rotierenden Zylindern und erhält so eine Goldchloridlösung, aus der das Gold ausgefällt wird. Die nähere Beschreibung des Verfahrens, ebenso wie jene der Durchführung des Cyanidprozesses, bringt **C. Offerhaus** in **Metallurgie 7, 499.**

341. Einzelne Chlorationsmethoden.

Zur Gewinnung von Gold extrahiert man das Erzmehl mit Chlorkalklösung und verdünnter Salzsäure oder elektrolysiert die Erze mit Chlorkalk gemischt in Kochsalzlösung. **(E. P. 16 135/1884** bzw. **6674/1885.)**

Zur Goldgewinnung auf nassem Wege preßt man in die Mischung von Erzpulver, Chlorkalk und Säure bis zu einem Überdruck von 6—7 Atm. Wasser ein, versetzt den Druckzylinder in Umdrehung und verarbeitet die aufgeschlossene Mischung wie gewöhnlich. **(E. P. 17 495/1887.)**

In Laboratoriumsversuchen mit einem porphyrischen, stark kieselsäurehaltigen Goldmineral, das in der Tonne rund 100 Mark Gold enthielt, wurde festgestellt, daß man nach Abröstung des Erzes bis auf 0,2% Schwefel durch Schütteln des Röstproduktpulvers mit 3 g Chlorkalk und 6 g Schwefelsäure aus 100 g während 4 Stunden gerösteten Erzes 98,4% des Goldes extrahieren kann. Die erhaltenen Laugen wurden dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Sulfidniederschlag dekantiert, filtriert, ausgewaschen, nach dem Trocknen geröstet und abgetrieben. **(A. L. Sweetser, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1005.)**

Oder man behandelt die edelmetallhaltigen Erze bei 100—150° (Erwärmung von außen) mit trockenem Chlorgas wobei jedoch die Berührung der Erze sowie des Chlors mit dem Erwärmungsmittel vermieden werden muß. **(D. R. P. 51 117.)**

Zur Gewinnung der Edelmetalle aus gerösteten Schwefel- und Arsenerzen oder aus Dürrerzen setzt man ein Erzpulver-Natronlaugegemisch der Einwirkung von Chlor aus, wobei ein Teil des Ätznatrons durch eine entsprechende Menge Ätzkalk ersetzt wird, um die Verunreinigung der zum Auslaugen dienenden konzentrierten Kochsalzlösung mit schwefelsaurem Natron zu hindern. **(D. R. P. 70 373.)**

Zur Aufarbeitung kupferhaltiger Silbererze mahlt man sie mit einer heißen Salzsole bzw. behandelt sie mit einem Gemisch von Chlorwasser, Kochsalz, Kupfer- und Eisenchlorid, und behandelt in letzterem Falle den durch Schwefelcalcium aus der Hyposulfitlösung gefällten Niederschlag ebenfalls mit Chlorwasser, so daß Chlorsilber zurückbleibt und Kupfer und Blei in Lösung gehen. **(A. P. 342 903, 350 669** und **350 670.)**

Man kann auch die Erze mit oder ohne Zusatz von Manganoxyd im Gemenge mit Kochsalz mit salpetersaurem Kupferoxyd, dem man leicht angesäuerte Kochsalzlösung zugibt, zu einem Brei verarbeiten, diesen dann mit einer Chlor entwickelnden Säure behandeln und so die Edelmetalle in Chlorverbindungen überführen, aus denen sie wie üblich abgeschieden werden. **(D. R. P. 92 916.)**

Zur Gewinnung von seltenen und von Edelmetallen erhitzt man die im Metallgehalt auf chemischem Wege konzentrierten Erze mit Salzsäure, unterchlorigsaurem Natron und Salpetersäure unter gleichzeitiger Einwirkung von nascierendem Wasserstoff im Druckgefäß bei 50—60 Atm. Druck auf 250°—300°. Man entfernt zuerst durch Mahlen und Sieben aus dem Erz Kieselsäure und Quarz, beseitigt dann Calcium- und Magnesiumcarbonat, sowie Tonerde durch Auswaschen mit kalter verdünnter Salzsäure, ebenso die Eisenoxyde mit kalter verdünnter Schwefelsäure, und schließt das der Menge nach auf etwa $^1/_{10}$ reduzierte Erz nach dem Waschen und Trocknen im Druckkessel zuerst mit Salzsäure und Wasserdampf auf, fügt unterchlorigsaures Natron als Lösung zu, reduziert durch unter Druck eingeleiteten Wasserstoff die Schwefel-, Arsen-, Tellur- und Selenmetallverbindungen und entfernt sie zusammen mit dem Chlor durch Zugabe der berechneten Salpetersäuremenge, die mit der Salzsäure Scheidewasser bildet, als Wasserstoffverbindungen. Die zurückbleibenden Nitrate von Silber, Kupfer, Zinn, Wismut und Kobalt und die Chloride der Edelmetalle neben jenen des Radiums und Urans werden dann in dieser bequemen konzentrierten Form wie üblich aufgearbeitet, wobei zu beachten ist, daß das aus der Salpetersäure und dem überschüssigen unterchlorigsaurem Natron entstehende Kochsalz sich mit den Metallchloriden verbindet und auch das unlösliche Chlorsilber in der Wärme in ein lösliches Doppelchlorid übergeführt wird. **(D. R. P. 217 045.)**

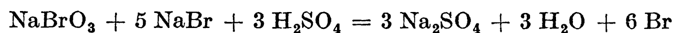
Zur Reaktivierung von Chlor in der Edelmetallaugerei setzt man dem Erzschlamm geringe Mengen Manganchlorür, Bleichlorid oder andere Chloride zu, die mit freiem Chlor Hyperchlorite bilden und das Chlor auch wieder leicht abgeben, wenn sie mit den zu chlorierenden Metallen in Berührung gebracht werden. **(D. R. P. 107 246.)**

Durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Brom auf das Golderz erhält man in rascher und intensiver Reaktion die entsprechenden Halogenverbindungen, während jedes der Halogene

allein nur langsam oder bei grobeingesprengtem Vorkommen nicht durchgreifend einwirkt. Um die schädliche Wirkung der überschüssigen Halogene zu verhüten, leitet man schweflige Säure durch die Lösung und erhält so die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren. Die Fällung des Goldes erfolgt durch Schwefelwasserstoffgas und wird bis zu 93% bewirkt; der Goldniederschlag wird geröstet und geschmolzen. **(Griveau, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 38, 567.)**

Die Aufarbeitung von Golderzen mit Brom, Bromnatrium und Quecksilber ist in **A. P. 282 982** beschrieben. Vgl. **A. P. 267 842.**

Zur Goldgewinnung nach dem **Cassel-Hinman**verfahren röstet man das feingesiebte Erz zunächst tot, breitet es dann auf einem Sand- und Kieselfilterbett aus, feuchtet es mit verdünnter Schwefelsäure an und begießt es mit einer alkalischen, 2proz. Lösung von Natriumbromid und Natriumbromat, so daß nach der Gleichung



$$NaBrO_3 + 5\,NaBr + 3\,H_2SO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br$$

Brom freigesetzt wird, das sehr hohe Angriffsfähigkeit auf das Gold besitzt. Das Goldbromidfiltrat behandelt man nun in einem Turm mit Chlor und Wasserdampf,



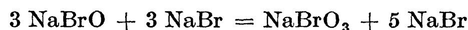
$$2\,AuBr_3 + 3\,Cl_2 = 2\,AuCl_3 + 3\,Br_2\,,$$

bläst den bromhaltigen Wasserdampf in einem zweiten Turm Alkalihydrat entgegen und erhält so nach den Gleichungen



$$2\,NaOH + 2\,Br = NaBr + H_2O; \qquad NaBrO + 4\,Br + 2\,Na_2O = NaBrO_3 + 4\,NaBr$$

Hypobromit, das durch die Eigenwärme der Reaktion nach der Gleichung



$$3\,NaBrO + 3\,NaBr = NaBrO_3 + 5\,NaBr$$

Bromat gibt. Die bromid- und bromathaltige Lösung geht dann in den Kreislauf zurück. Das Goldchlorid wird wie üblich aufgearbeitet. **(H. Pauli, Berghütt.-Ztg. 1897, 379.)**

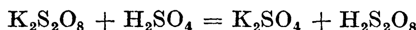
Zum Chlorieren gold- und silberhaltiger, sulfidischer Mischerze bringt man diese in sich drehenden Behältern unter mäßigem Druck mit einer Lösung von Chlorat in heißer saurer Magnesiumchloridlösung in Berührung. Man kann so auch aus hochkomplexen Mischerzen in zwei Stunden 85—90% Gold und 40—45% Silber extrahieren. **(D. R. P. 126 840.)**

Zur Extraktion von Gold und Silber bedient man sich der oxydierenden Wirkung von Persulfaten auf die konzentrierten Edelmetallchloridlösungen, wobei nach der Gleichung



$$2\,NaCl + K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4 + Cl_2$$

Chlor frei wird und die Sulfide zu Sulfaten oxydiert werden. Das Chlorid bewirkt nämlich nach der Gleichung



$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2S_2O_8$$

zunächst die Bildung freier Überschwefelsäure, die dann nach der Gleichung



$$2\,NaCl + H_2S_2O_8 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + Cl_2$$

in dem erwähnten Sinne auf die Chloride einwirkt. Diese Zersetzung der Chloride erfolgt nur langsam, was vom praktischen Standpunkt aus günstig ist, da die Auflösung des Goldes nur eine allmähliche aber fortgesetzte Einwirkung erfordert, dagegen vollzieht sich die Sulfidzersetzung nach der Gleichung



$$Ag_2S + K_2S_2O_8 = Ag_2SO_4 + K_2SO_4 + S$$

in viel schnellerer Weise, wobei allerdings eine bedeutende Menge des vorhandenen Schwefels völlig zu Schwefelsäure oxydiert wird. **(M. Vaygouny, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2182.)**

342. Laugenaufarbeitung: Zink- und Aluminiumfällung.

Die Wirkungsweise der üblichen Fällungsmittel für Gold aus seinen Lösungen (Ferrosulfat, Schwefeldioxyd, Oxalsäure und deren Salze) oder mit Glycerin in sodaalkalischer Lösung beschreibt **E. Přiwozník** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 59, 639.**

Der zur Edelmetallfällung aus Cyanidlaugen verwendete Zinkstaub soll so fein sein, daß die Teilchen kleiner als die Maschen eines 200-Maschensiebes sind, und auch chemisch muß er gewisse Bedingungen erfüllen, um zu diesem Zweck mit Erfolg verwendet werden zu können. So soll der Zinkoxydgehalt möglichst niedrig sein, wogegen der Bleigehalt 1% übersteigen muß; ein Teil des Bleies kann durch das stets vorhandene Cadmium ersetzt sein. Die Anwesenheit größerer Mengen Öl soll vermieden werden, da hierdurch die gute Mischung des Staubes mit der Lösung behindert wird. In zahlreichen Betrieben wird daher vorteilhaft in neuerer Zeit mit Zinkspänen statt mit Zinkstaub gearbeitet. **(N. Herz,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 612.)**

Bei Anwendung von reinem, etwa 98—99,8proz. Zinkstaub läßt sich nicht nur dessen Verbrauch gegenüber jenem des 10% Verunreinigungen enthaltenden Zinkstaubes um 30—40% herabsetzen, sondern es gelingt auch direkt ein 850—950karätiges Gold auszufällen. **(R. Wheeler,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 392.)**

Über den Einfluß der in den Zinkspänen vorhandenen Verunreinigungen bei der Goldfällung siehe **Eng. Min. Journ. 99, 990.**

Versuchsweise wurde auch Zinkdampf als Reduktionsmittel verwendet, mit dem man die Cyanidlösung in Berührung bringt. Die Lösung wird dann filtriert und gewaschen, die Niederschläge werden wie sonst mit starker Schwefelsäure behandelt, um das Zink zu entfernen, der Rückstand wird filtriert, getrocknet und mit 12—13% Boraxglas und 2% Soda geschmolzen. Aus dem Graphittiegel gießt man das Metall dann nach Abschöpfen der Schlacke in Barren und raffiniert es durch Behandlung mit Eisensalzen, die das Silber reduzieren. **(F. N. Rhodes,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1916.)**

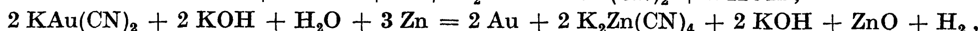
Nach einer Modifikation des üblichen Zinkfällungsverfahrens leitet man die Cyanidlösung durch ein geneigt drehbares Rohr, das in bestimmter Anordnung mit Zinkkugeln oder -körnern beschickt ist, so daß jeder Zinküberschuß bei der Fällung vermieden wird und das Präzipitat mit sehr wenig Flußmittel verschmolzen werden kann. **(H. R. Conklin.)**

Über die Wirkung der Luft bei der Zinkstaubfällung von Cyanidlösungen und Vorrichtungen, die den Luftzutritt in das Fällungssystem verhindern, siehe **D. W. Minier,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 357.)**

Bei der Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen durch Zink,



$$2\,Au + 4\,KCN + O + H_2O = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH\,,$$



$$2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH + H_2O + 3\,Zn = 2\,Au + 2\,K_2Zn(CN)_4 + 2\,KOH + ZnO + H_2\,,$$

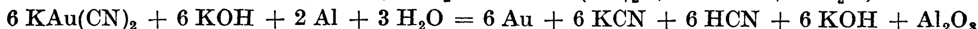
spielt der Luftsauerstoff insofern eine Rolle, als er das vorhandene Eisen der Pyrite unter Bildung von Oxyden und Sulfaten oxydiert, die dann teilweise mit dem Kaliumcyanid unter Bildung komplexer Verbindungen reagieren. Zugleich bildet sich Wasserstoff und das gebildete Zinkoxyd bedeckt, wenn die Kalilauge in den Unterschuß gerät, das Zink, so daß es nicht mehr fällend zu wirken vermag; überdies geht das gefällte Gold bei Gegenwart von Luft wieder in Lösung. Es empfiehlt sich daher, wie dies in einer Anzahl amerikanischer Betriebe mit Erfolg geschieht, die Cyanidlösung vor der Fällung zu entlüften. **(N. S. Keith, Zentralbl. 1919, IV, 186.)**

Bei der Fällung der Edelmetalle aus Cyanidlaugen mit Zink ergeben sich gewisse Mißstände, besonders in dem Sinne, als die Wirksamkeit der wiederholt verwendeten Cyanidlösung durch die Anreicherung des Zinks bei gleichzeitiger Anwesenheit gewisser Erzbestandteile abnimmt. Es wurde daher schon vor 20 Jahren vorgeschlagen Aluminiumstaub als Fällungsmittel zu verwenden, doch lassen die über diese Art des Arbeitens veröffentlichten Mitteilungen von **J. Johnston** und **G. H. Clevenger** nach **E. M. Hamilton** erkennen, daß zunächst noch zahlreiche Versuche während langer Betriebszeit angestellt werden müssen, ehe man daran gehen kann, den genau ausgearbeiteten Zinkstaubfällungsbetrieb durch jenen mit Aluminiumstaub zu ersetzen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 612.)**

Das Aluminium wirkt bei der Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen im Sinne der Gleichungen:

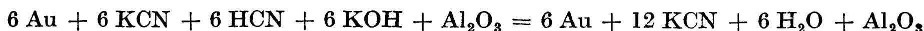


$$6\,Au + 12\,KCN + 3\,O + 6\,H_2O = 6\,AuK(CN)_2 + 6\,KOH + 3\,H_2O;$$



$$6\,KAu(CN)_2 + 6\,KOH + 2\,Al + 3\,H_2O = 6\,Au + 6\,KCN + 6\,HCN + 6\,KOH + Al_2O_3$$

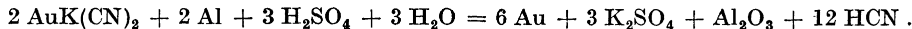
wobei die freiwerdende Blausäure sich nach der Gleichung



$$6\,Au + 6\,KCN + 6\,HCN + 6\,KOH + Al_2O_3 = 6\,Au + 12\,KCN + 6\,H_2O + Al_2O_3$$

mit dem vorhandenen Ätzkali zu Cyankali verbindet. **(D. R. P. 74 532.)**

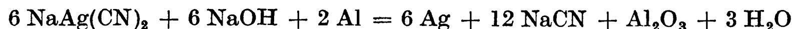
Die Fällung von Gold aus Cyanidlösungen durch Aluminium wird zweckmäßig in Gegenwart freier Säure ausgeführt:



$$2\,AuK(CN)_2 + 2\,Al + 3\,H_2SO_4 + 3\,H_2O = 6\,Au + 3\,K_2SO_4 + Al_2O_3 + 12\,HCN\,.$$

Setzt man gleichzeitig der nach dem Fällen zurückbleibenden Lösung ein freies Alkali zu, so erhält man aus der vorhandenen Blausäure wieder verwendbares Cyanid. Beim Ersatz des Alkalis durch Kalk fällt Gips aus und man erzielt den Vorteil, daß die überschüssige, vorhandene oder entstehende Schwefelsäure ebenfalls als Gips gebunden wird, was besonders bei der Verarbeitung pyritischer Erze von Bedeutung ist. **(D. R. P. 77 392.)**

Nach einem anderen Verfahren setzt man der Lösung das Aluminiumpulver in einem mit sehr kräftigem Flügelrührwerk versehenen Apparat zu. Zur Ausführung der nach der Gleichung



$$6\,NaAg(CN)_2 + 6\,NaOH + 2\,Al = 6\,Ag + 12\,NaCN + Al_2O_3 + 3\,H_2O$$

vor sich gehenden Reaktion muß die Cyanidlösung vor Zugabe des Aluminiumpulvers ätzalkalisch gestellt werden. **(A. P. 959 757.)**

343. Andere Fällungsmittel.

Nach dem **Moore-Edwands**prozeß fällt man das Gold aus Cyanidlösungen statt mit Zink mit Holzkohlenschlamm und gewinnt so gegenüber der Zinkfällung mit 825,2 Tl. Gold und 21,9 Tl. Silber: 954,4 Tl. Gold und 7 Tl. Silber. Die Art des Holzes, das zur Herstellung der Kohle dient, besonders sein Tanningehalt, scheint von Einfluß auf die Art der Fällung zu sein. Die rotglühend im Wasser abgeschreckte Kohle wird zu ihrer Verwendung möglichst fein naß vermahlen und in geeigneter Serienapparatur als luft- und gasreicher Schlamm

mit der Goldlösung in Berührung gebracht. Nach genügender Anreicherung verbrennt man die Holzkohle innerhalb einer Stahlkammer in Pfannen und führt die folgende Schmelze in Graphittiegeln durch, wobei auf 100 Tl. Präzipitat 40—50 Tl. Borax, 50 Tl. Sand und 10 Tl. Salz verwendet werden. Ein Nachteil des Verfahrens ist die große Menge des zur Verschmelzung gelangenden Materiales. **(Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 430.)** Vgl. **H. G. Walton, Zentralbl. 1919, II, 177.**

Zur Reduktion des Goldchlorids bringt man gepulverte Holzkohle auf ein Quarzfilter, das den Boden eines Fasses bedeckt, und läßt nun stündlich etwa 100 l der Goldlauge durchfließen. Um 19,25 Tl. Gold niederzuschlagen werden 240 Tl. Holzkohle benötigt. Die Wirkung scheint eine chemische zu sein, da sich Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Salzsäure als Endprodukte vorfinden. **(A. Görz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 63.)**

Es wurden auch noch andere Theorien über die Wirkung der Holzkohle bei der Edelmetallfällung aufgestellt, die **A. W. Allen** in **Chem. Met. Eng. 1918, 642** bespricht. Die größte Wahrscheinlichkeit besitzt die Adsorptionstheorie, derzufolge die Holzkohle das Aurocyanid an sich reißt, wobei die Gegenwart von Säure die Fällung beschleunigt, während Alkali sie verzögert.

G. A. König erklärte schon die Wirkung der Holzkohle auf Goldchloridlösung durch die bekannten physikalischen Eigenschaften der Kohle, stellte jedoch zugleich fest, daß auch im Sinne der Gleichung

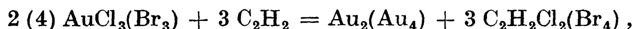


$$4\,AuCl_3 + 6\,H_2O + 3\,C = 3\,Au + 12\,HCl + 3\,CO_2$$

eine Zersetzung unter Goldabscheidung stattfindet. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1882, 167.)**

Das Verfahren zur Ausscheidung des Goldes aus Lösungen durch Wasserstoffsuperoxyd (von **Reynolds** herrührend) wurde erstmalig in **Dingl. Journ. 183, 497** erwähnt. In sodaalkalischer Lösung färbt sich die Flüssigkeit purpurfarbig und gleich darauf scheidet sich ein brauner Niederschlag von metallischem Golde ab. Wenn man eine schwachsaure Goldlösung mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, geht die Reduktion langsamer vor sich und das Gold fällt in metallglänzenden Flocken aus. In beiden Fällen braucht man nur sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromidlösungen leitet man Acetylengas, das evtl. in der Lösung selbst aus Carbid erzeugt werden kann, allein oder im Gemenge mit Luft durch die Goldlaugen und erhält so nach den Gleichungen



$$2\,(4)\,AuCl_3(Br_3) + 3\,C_2H_2 = Au_2(Au_4) + 3\,C_2H_2Cl_2(Br_4)\,,$$



$$2\,(4)\,AuCl_3(Br_3) + 3\,CaC_2 + 3\,H_2O = Au_2(Au_4) + 3\,CaO + 3\,C_2H_2Cl_2(Br_4)$$

völlige Abscheidung des Goldes, evtl. im Gemenge mit dem Carbidschlamm. **(D. R. P. 121 800.)**

Zur Ausfällung der Edelmetalle aus ihren Lösungen erzeugt man in ihnen durch Zusatz von Bariumsulfocarbid, das mit den Cyanid- oder Chloridlösungen reagiert, Schwefelwasserstoffgas. **(D. R. P. 144 063.)**

Die Verarbeitung des in einer Goldchlorid- oder Goldbromidlösung durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entstandenen Goldniederschlages, bestehend aus Schwefel und seinen Verbindungen mit Gold, Kupfer, Silber, Arsen und Antimon, in besonderer Schmelzapparatur beschreibt **G. Kroupa** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, 69.**

Die Ausfällung des Goldes aus den bei der chlorierenden Röstung erhaltenen 60° warmen Laugen durch Schwefelkupfer in verbleiten Kästen bei völligem Ausschluß von Chlor ist in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 120** beschrieben. Besser als das schwer abtrennbare Kupfer eignen sich Eisen oder Blei in Form ihrer Schwefelverbindungen, die man durch Fällung der siedenden Metallsulfatlösungen mit unterschüssigem Schwefelnatrium erhält.

Als Fällungsmittel für Edelmetalle aus ihren Lösungen in Chlor oder Cyankalium eignet sich ein Filter, das mit Aluminiumsulfat getränkter, gekörnter Holzkohle gefüllt ist. Für Silber verwendet man besser Eisensulfat, für Gold und Silber schlägt man beide Sulfate in einem Filter nieder oder verwendet zwei, wobei in jedem Falle die Sulfate durch Natriumsilicatzusatz neutralisiert werden. Die getränkte Holzkohle wird nach dem Trocknen zur Rotglut erhitzt und ist dann nach dem Erkalten zur Filtration geeignet. **(D. R. P. 87 005.)**

Die Fällung von Goldlösungen mit salzsaurem Hydroxylamin beschrieb **Cl. Winkler** in **Ber. 1889, 890.**

344. Goldfällung aus Meerwasser.

Der Gehalt des Meerwassers an Gold wechselt je nach der Küste und den vorhandenen Strömungen, so daß man einen Durchschnittswert von 32—64 mg pro Tonne Wasser annehmen kann. Zur Gewinnung von 1 kg Gold wäre somit die Aufarbeitung bzw. Bewegung von 15 625 bis 31 250 t Wasser erforderlich, zu deren Hebung um 4 m, z. B. zur Filtration, täglich 1000 kg Kohle verbraucht würden. Die Bedeutung des Problems geht daraus hervor, daß bei der Annahme von nur 6 mg Gold im cbm des Meerwassers die Menge des in den Ozeanen vorhandenen Goldes genügen würde, um jedem der 1500 Millionen Erdbewohner 5 Millionen Mark zu überweisen. Vgl. das Werk: Die Meeresprodukte, von H. Viktorin. Wien und Leipzig 1906.

Die älteren Methoden der Abscheidung des Goldes aus dem Meerwasser, z. B. **E. P. 12 610/1899, 22 889/1901** oder **Belg. P. 156 558,** sind Fällungsverfahren, und zwar soll man das Gold mit

kohlensaurem Kalk oder Tonerde bzw. Tonerdehydrat oder mit einem Niederschlag fällen, den man erhält, wenn man 700 g Aluminiumsulfat und 300 g Zinnsalz gelöst in 100 l Wasser mit Ammoniak niederschlägt. Auch die Reaktion der Bildung des Cassiusschen Goldpurpurs wurde vorgeschlagen. Zu diesem Zweck setzt man dem Meerwasser eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür zu, verrührt dann die Tonne Wasser mit 0,5 kg gelöschtem Kalk, der Magnesiumhydroxyd aus dem Meerwasser fällt, das sich mit überschüssigem Zinnchlorür bzw. Zinnhydrat umsetzt und das Gold mitreißt. Aus den so erhaltenen Niederschlägen sollte dann nach genügender Anreicherung das Edelmetall wie üblich abgeschieden werden.

Auch durch inniges Schütteln des Meerwassers mit Quecksilber erhält man nach **Belg. P. 181 802** ein Amalgam, das wie üblich aufgearbeitet wird, und schließlich bestand auch ein Geheimverfahren, an dessen Ausarbeitung **W. Ramsay** beteiligt war. **(A. Wiesler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1795.)**

Nach **L. Loevy** sind die Angaben (auch **W. Ramsays**) über den Goldgehalt des Meerwassers nur mit größter Vorsicht entgegenzunehmen, da es Verf. gelang in der zur Bestimmung des Goldes im Meerwasser angewendeten Bleiglätte die Gegenwart von Gold festzustellen. **(Chem.-Ztg. 39, 287;** vgl. **F. Michel, ebd. 6.)**

Zur Abscheidung von Gold aus sehr verdünnten Lösungen, in denen die üblichen Fällungsmittel ($FeCl_3$, $SnCl_2$) keine Ausfällung mehr bewirken, leitet man in diese mit dem Fällungsmittel versetzten Lösungen Luft ein, wodurch das Eisen- oder Zinnsalz oxydiert und zusammen mit dem Golde niedergeschlagen wird. Beim Filtrieren setzt sich dann Gold und oxydiertes Fällungsmittel auf dem feinkörnigen, in seinen Teilchen nicht porösen Filter ab. **(D. R. P. 181 408.)**

Zur Gewinnung von Gold aus Meerwasser, das in der Tonne etwa 0,066 g des Metalles enthält, filtriert man das Seewasser durch gewöhnliche Zeolithe oder durch Zeolithe, die Zinnoxydul, Eisenoxydul oder andere goldfällende Basen enthalten, oder setzt dem Meerwasser diese goldfällenden Basen als Salze zu und filtriert dann durch die Zeolithe. Man erhält so schon nach der Filtration von 1—2 l Flüssigkeit in der obersten Schicht des zinnoxydulhaltigen Zeolithes die Farbe des Goldpurpurs, während die ablaugende Flüssigkeit auch nach dem Eindampfen kein Gold mehr enthält. Um das kostspielige Pumpen zu ersparen, will man die Filter an fahrenden Schiffen anbringen oder sie im Meere an Stellen verankern, in denen das Wasser sich durch Brandung oder Strömung in steter Bewegung befindet. **(D. R. P. 208 859.)**

Zur Gewinnung von Edelmetallen aus Meerwasser entzieht man die in der Lösung befindlichen Edelmetallsalze der großen Flüssigkeitsmenge durch Adsorption an Stoffen mit großer Oberflächenentwicklung wie Kohlenpulver (Tierkohle, Holzkohle, Ölkoks, Ruß, gepulverte Steinkohle), Faserstoffen, Kieselgur oder kolloidalem Eisenhydroxyd. So steht z. B. gepulverte Holzkohle im Gleichgewicht mit einer Lösung, die 10 mg Gold im Kubikmeter als Natriumaurichlorid enthält, wenn das Holzkohlenpulver 0,5% Gold adsorbiert hat. **(D. R. P. 272 654.)**

Zur Gewinnung von Edelmetallen aus Meerwasser bringt man es mit kolloidalen Lösungen von Kohle, wie man sie aus Lampenruß mit sehr verdünnten Alkalien gewinnt, in Berührung und flockt die Kohle dann durch ein positives Sol, z. B. Eisenhydroxydsol, aus. Auch chinesische Tusche und die als Aquadag bekannte Graphitsuspension ist an Stelle der Rußkohle verwendbar. **(D. R. P. 300 994.)**

Zur Gewinnung von Edelmetallen aus Meerwasser verwendet man als adsorbierende Substanz feinkörnige kathodisch polarisierte Kohle. **(D. R. P. 333 758.)**

Bei der Gewinnung von Edelmetallen aus sehr stark verdünnten Lösungen, z. B. von Gold aus Meerwasser, setzt man in angemessen größerer Menge einen Hilfsstoff, z. B. Quecksilbersalz, zu, den man dann gleichzeitig mit Basen oder Schwefelwasserstoffgas ausfällt, wodurch eine gemeinsame, das Edelmetall enthaltende Suspension von gröberer Struktur und größerer Menge erhalten wird, die die schnelle Abscheidung durch Filtration gestattet. **(D. R. P. 310 722.)**

345. Elektrolytische Gold- und Silberfällung und -scheidung.

Über die elektrische Fällung von Cyanidlösungen und die Vorteile dieser Edelmetallgewinnungsmethode gegenüber den anderen Abscheidungsverfahren siehe **B. Lay, Eng. Min. Journ. 110, 58.**

Unter den Fällungsmitteln des Goldes, Silbers und Kupfers aus sehr verdünnten Cyanidlösungen (1 : 1 Million) ist der elektrische Strom das weitaus beste. Durch 24stündige Elektrolyse vermag man auf elektrolytischem Wege Gold, Silber und Kupfer völlig auszufällen. Dann kommt der Verwendbarkeit nach der Zinkstaub unter Zuhilfenahme der Filterpresse, weiter die Behandlung mit Säure, dann die bloße Bewegung mit Zinkstaub und schließlich die Sättigung mit Schwefelwasserstoff, soweit es sich um Ausbringung des Goldes handelt. Bei Silber sind alle Methoden etwa gleichwertig, bei Kupfer kommt neben der Elektrolyse nur die Behandlung mit Säure in Betracht. **(W. J. Sharwood, Eng. Min. Journ. 1905, 752.)**

Über die Ausfällung von Edelmetallen aus Cyanidlösungen durch eine Art Filtration in einer Vorrichtung, in der die Elektrode zu einem Filter ausgebildet ist, das von der gesamten Lösung durchflossen wird, siehe **D. R. P. 87 787.**

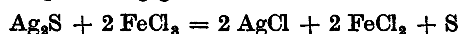
Zur Silberscheidung arbeitet man mit einem Elektrolyten, der 2—4% freier Salpetersäure und neben Blei, Kupfer, Wismut und Zink $3^1/_2$—$4^1/_2$% Silber enthält, in Porzellanwannen

mit Silberanoden, die 300—333 Tl. Gold und nicht über 100 Tl. Fremdmetall enthalten, ersetzt täglich 5% der Elektrolytmenge durch die gleiche Menge sehr reicher Silberlösung und erhält so gleichförmig reine, zuckerartig krystallinische Silberniederschläge von 999,5% Reinheit. Die abgezogene Elektrolytlösung wird mittels Kupferplatten niedergeschlagen. Das abgeschiedene Silber dient zur Herstellung von Silbernitrat, das dem Elektrolyten dann täglich zugesetzt wird. Den Anodengoldrückstand gießt man zu Anoden von 920—950% Reinheit. Einzelheiten über dieses Thumsche, in der Staatlichen Münze zu San Franzisko eingeführte Verfahren teilt **L. Whitehead** in **Elektrochem. Metallurg. Ind. 1908, 355** u. **408** mit.

Die Raffinationsanlage der Münze in San Franzisko und die Abscheidung des Silbers aus einer salpetersauren Silbernitratlösung, die etwas Leim enthält, beschreibt ferner **E. B. Durham** in **Eng. Min. Journ. 92, 901.**

Weitere Angaben über die elektrolytische Raffination von Gold und Silber für Münzzwecke macht **D. K. Tuttle** im **Jahresbericht des Direktors der U. S. A.-Münze 1905.**

Zur elektrochemischen Behandlung von Silbersulfiden und Golderzen behandelt man das feine Erzpulver während drei Stunden mit einer heißen Lösung, die 1—2% Eisenchlorid, 15—20% Kochsalz und etwas freie, mit freiem Chlor versetzte Salzsäure enthält. Der Chlorgehalt ist maßgebend für die Höhe der Goldausbeute, das Silber läßt sich am besten kochend in 2—3 Stunden in der Kälte nach mehreren Tagen völlig gewinnen. Man erhält nach der Gleichung



$$Ag_2S + 2\,FeCl_3 = 2\,AgCl + 2\,FeCl_2 + S$$

eine Lösung, die man nach Zusatz von etwas Leim mit Graphitanoden elektrolysiert. Die Ausbeute stellt sich auf 88% Gold bzw. 98,7% Silber. (**M. Vaygouny**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 786.**) Nach **Tomassi** elektrolysiert man am besten mit rotierenden Kathodenscheiben unter Verwendung von Kohle oder Graphit als Elektrodenmaterial.

Zur elektrolytischen Silberreinigung hängt man die etwa 1,5 cm dicken Platten aus unreinem Silber, mit Musselinebeuteln umhüllt, als Anoden in 1 proz. Salpetersäure unter Verwendung von Silberplatten als Kathoden und erhält so unlöslich im Beutel zurückgehalten Gold, Platin und Blei, letzteres als Superoxyd, während sich das gelöste Silber auf der Kathode absetzt und Kupfer in Lösung bleibt. Das von Zeit zu Zeit mittels einer Bürste abgenommene Edelmetall hat einen Reinheitsgrad von 999—999,5. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 472.)**

Zur elektrolytischen Silberabscheidung aus Erzen elektrolysiert man die mit Kupfer- oder Eisenchlorid-Halogensalz (Calcium- oder Magnesiumchlorid) erhaltene Lauge mit Kohle-, Schwefeleisen- oder Eisenanoden und entfernt, um eine übermäßige Anreicherung an Eisenchlorür zu verhindern, den Eisenüberschuß durch Einwirkung von Luft oder Kupferoxyd oder Kupferoxydul bzw. Alkalien, Erdalkalien oder deren Carbonaten.



$$2\,CuCl_2 + (Ag_2Cu_2Pb)S = CuCl_2 + (Ag_2Cu_2Pb)Cl_2 + S;$$



$$Fe_2Cl_6 + (Ag_2Cu_2Pb)S = 2\,FeCl_2 + (Ag_2Cu_2Pb)Cl_2 + S.$$

Bei Gegenwart von Blei wird dieses als Bleichlorid durch Abkühlung oder auf anderem Wege abgeschieden. **(D. R. P. 64 601.)**

Über das elektrolytische Silberraffinierungsverfahren mit Dithionatlösung und Gummi arabicum oder Dextrose als Reduktionsmittel unter Zusatz von geringen Mengen Schwefelkohlenstoff siehe **A. G. Betts, Am. Elektrochem. Soc. 1905.**

Zur elektrolytischen Trennung von Nickel, Kupfer und Silber elektrolysiert man diese Legierung oder den Stein, der die Metalle enthält, als Anode in saurer Kupfersulfatlösung gegen eine Kathode aus dünnem Kupferblech. Es soll nun während der Elektrolyse Anreicherung des Elektrolyten an Nickelsulfat stattfinden, Kupfer wird an die Kathode übergeführt und das Silber soll als Anodenschlamm zurückbleiben. **(E. P. 4396/1891.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Silber und Zinn aus Nebenprodukten, Erzen und Abfällen, bei dem das Entsilberungs- bzw. Entzinnungsgut als Anode zur Elektrolyse von Fluorverbindungen, die mit Silber und Zinn leichtlösliche Salze bilden, in wässeriger Lösung dient, ist in **D. R. P. 184 023** beschrieben.

Das Verfahren der Silberabscheidung durch Verwendung des Materiales als Anode in einem Elektrolyten von Silber- und Kupfernitrat ist in **A. P. 310 302** beschrieben.

346. Spezialverfahren für Goldlaugenelektrolyse.

Über elektrolytische Goldraffination siehe **B. Durham, Eng. Min. Journ. 92, 950.**

Die elektrolytische Raffination der Edelmetalle in der Anlage der Genfer Goldraffinerie nach den Verfahren von **Dietzel, Möbius** und **Wohlwill** bespricht **H. Lacroix** in **Metallurg Chem. Eng. 12, 441.**

Zur Aufarbeitung Gold enthaltender, namentlich siebenbürgischer Erze wurde das Mehl in Kochsalzlösung elektrolytisch behandelt und die gebildete Chlorgoldlösung wie üblich aufgearbeitet. **(D. R. P. 31 105.)**

Vorteilhafter als nach dem Siemensprozeß, bei dem das Gold mit Bleikathoden niedergeschlagen wird, arbeitet man nach **Cowper-Coles** mit Aluminiumkathoden, die sich beim Einbringen in das Bad mit einer Hydroxydschicht überziehen, wodurch sich das niedergeschlagene Gold als zusammenhängendes Metallblatt leicht abziehen läßt. Überdies bleibt das Bad reiner

und es fällt die sonst zur Trennung von Blei nötige Kupellation weg, wenn man mit 40° warmen Lösungen arbeitet. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 969.**)

Nach einem anderen Verfahren umgibt man eine in Seewasser tauchende amalgamierte Zinkelektrode mit dem Golderz und elektrolysiert unter einer dünnen Schicht von Benzin; es entsteht Chlor, das das Gold löst. Man dampft die gesättigte Lösung ein, calciniert den Rückstand, extrahiert mit Wasser und verarbeitet ihn dann wie üblich auf Gold. (**E. P. 944/1883.**)

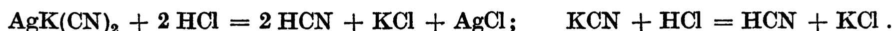
Andreoli verwendete bei der elektrolytischen Goldabscheidung aus Cyanidlösungen die unbegrenzt haltbaren Bleisuperoxydanoden und Eisenkathoden, auf denen das Gold zunächst sehr fest haftet, jedoch leicht durch Eintauchen der Kathode in geschmolzenes Blei mit diesem in Lösung geht.

Da jedoch die bei der Elektrolyse von verdünnten Cyanidlösungen verwendeten Bleisuperoxydanoden nach **B. Neumann** zur Rißbildung neigen, wodurch das metallische Blei unter Bildung von Cyanblei angegriffen wird, verwendet man Achesongraphitelektroden, besonders dann, wenn man beabsichtigt, das auf ihnen ausgeschiedene Rohgold aus saurer Chlorgoldlösung durch weitere Elektrolyse zu reinigen. Man erhält mit niedrigen Stromdichten sehr gute Stromausbeuten, wenn man der Goldlösung ein Leitsalz zusetzt. (**Z. f. Elektrochem. 1906, 569.**)

Bei der Goldabscheidung aus Cyanidlaugen auf elektrolytischem Wege bedient man sich, um die Metallkathoden zu vermeiden, deren Anwendung die folgende Trennung des Edelmetalles von Blei, Zink oder Aluminium erforderlich macht, besonders bereiteter Papierkathoden, die man durch Graphitierung von mit geschmolzenem Wachs überzogenem starken Papier herstellt. Diese Papierkathode nimmt dann im Laufe der Elektrolyse metallischen Charakter an und hält die gefällten Edelmetalle sehr fest, so daß bei diesem, übrigens sehr billigen Fällungsverfahren Verluste nicht zu befürchten sind. (**D. Lay**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 612.**)

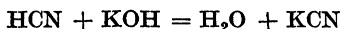
Zur Trennung von Gold und Antimon schmilzt man das Erz nieder und verwendet das goldhaltige Antimon als Anode in einer Chlorantimonlösung, die man erhält, wenn man 1 Tl. Antimonbutter, enthaltend 35% Chlorantimon, mit 3 Tl. gesättigter Kochsalzlösung mischt und mit Salzsäure ansäuert. Man arbeitet mit einer Spannung von 0,5 Volt. (**D. R. P. 54 219.**)

Zur Ausfällung des Goldes aus cyanidischen alkalischen Edelmetallösungen versetzt man diese bis zur schwachen Reaktion mit Salzsäure, fällt so Chlorsilber aus und zersetzt zugleich das Cyankalium:



$$AgK(CN)_2 + 2\,HCl = 2\,HCN + KCl + AgCl; \qquad KCN + HCl = HCN + KCl\,.$$

Nach dem Filtrieren des Chlorsilbers elektrolysiert man das Filtrat mit Gold-, Platin- oder Kohlenkathoden, wobei stets genügend Salzsäure vorhanden sein muß, und versetzt die vom ausgeschiedenen Gold getrennte Flüssigkeit zur Regenerierung des Cyankaliums mit Ätzalkali



$$HCN + KOH = H_2O + KCN$$

bis zur schwach alkalischen Reaktion. (**D. R. P. 88 957.**)

Um bei der elektrolytischen Gewinnung von reinem Gold durch gleichzeitiges Lösen und Fällen des Metalles bei Verarbeitung von unreinem Metall nach Art der Ag- oder Cu-raffination zu vermeiden, daß bei Anwendung eines Goldchloridelektrolyten gasförmiges Chlor frei wird, wodurch der abgeschiedenen Chlormenge entsprechend Gold ungelöst bleiben müßte, setzt man dem Elektrolyten überschüssige Salzsäure zu und arbeitet bei einer Temperatur der Lösung von 60 bis 70°, einem Goldgehalt von 25—30 g pro Liter und einem Salzsäurezusatz von 20—50 ccm vom spez. Gewicht 1,19. Es gehen dann bei der Elektrolyse mit dem Gold die meisten Verunreinigungen, vor allem das gesamte Platin und Palladium in Lösung, während Iridium, Silber und Blei, letztere beide als Chloride, ungelöst bleiben. Das Verfahren gestattet daher, ohne die Salzsäuremenge erneuern zu müssen, nicht nur den ununterbrochenen Betrieb in gleicher Lösung, sondern auch die Gewinnung des Platins, das man, wenn das zu lösende Anodenmaterial nur geringe Platinmengen enthält, im Lauf mehr oder minder zahlreicher Elektrolysen anreichern läßt. Bei Gegenwart von Blei wird der stetige Betrieb dadurch aufrechterhalten, daß man eine der vorhandenen freien Chlorwasserstoffsäure äquivalente Menge Schwefelsäure zusetzt, die zur Bildung unlöslicher, leicht abfallender oder beseitigbarer Bleisulfatschichten auf der Anode dient. Nach dem Zusatzpatent kann man die Salzsäure durch Kochsalz oder andere mit Goldchlorid zu Doppelsalzen zusammentretende Chloride ersetzen, die jedoch, wenn platinhaltiges Gold vorliegt, mit Platinchlorid keine schwerlöslichen Doppelsalze bilden dürfen. (**D. R. P. 90 276** und **90 511.**)

Ein Verfahren der elektrolytischen Scheidung von Rohgold und Goldlegierungen unter Verwendung von mit überschüssiger Salzsäure oder Chloriden versetzten Lösungen ist durch die Anwendung eines asymetrischen Wechselstromes gekennzeichnet. (**D. R. P. 207 555.**)

347. Laugerei- und Elektrolysenschlämme und -rückstände aufarbeiten. Zink- und Cyanidregeneration.

Zur Ausbringung des Silbers aus Anodenschlämmen der elektrolytischen Metallraffination erhitzt man sie bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Rotglut, laugt aus der geglühten Masse das Silbersulfat mit Wasser aus und fällt das Metall mit Kupfer, Zink oder Eisen. (**D. R. P. 91 899.**)

Statt die Zink-Goldschlämme mit Schwefelsäure vom Zink zu befreien, wobei Arsenwasserstoff auftritt, verwendet man besser nach **Thomas** und **William** Natriumbisulfat. (**Angew. Chem. 19, 1617.**)

Die Zinkgoldschlämme werden vor dem Verschmelzen zur Oxydation mit Ammoniumcarbonat und einer Spur Salpetersäure behandelt, so daß die leicht zersetzlichen Cyanide oxydiert werden und die schwerer angreifbaren sich unter dem Einflusse des zehnfachen Volumens der gesättigten Ammoniumcarbonatlösung, unter Ausscheidung von Zink, Silber und Kupfer in Form von Niederschlägen, zersetzen. Diese Niederschläge gehen dann im Überschuß des Fällungsmittels in Lösung und man erhält klare Filtrate, die mit Kalkpulver destilliert werden. Nach Verflüchtigung des Ammoniumcarbonates erhält man einen silber-, blei- und kupferhaltigen Stein und geringe Filterrückstände, die kupfer- und zinkfrei sind. (**C. E. Meyer**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1911.**)

Weiteres über die Raffination der Cyanidlaugereischlämme findet sich in der Arbeit von **A. J. Weinig** in **Bull. Am. Min. Eng. 1916, 651.** Bei der Raffination des Schlammes durch Schmelzen mit Fluß- und Oxydationsmitteln wird zuerst das Zink oxydiert und verschlackt, worauf der Schwefel bei Gegenwart von Alkalioxyd in Alkalisulfat übergeht, das als Sulfatdecke an der Oberfläche schwimmt und zahlreiche Verunreinigungen von in kleinen Mengen vorhandenen Metallen (Mo, As, Sb, Te, Se und V) aufnimmt. Beim weiteren Schmelzen geht das Bleioxyd in die Schmelze, das, wenn ein größerer Bleigehalt vorhanden ist, durch Zusatz von Kieselsäure an diese gebunden wird. Weiter oxydiert sich schließlich das Kupfer zu Oxydul, das in die Schlacke geht und sie rot färbt, während bei größerem Überschuß an Oxydationsmitteln Kupferoxyd entsteht, das der Schlacke grüne Färbung verleiht.

Zur Aufarbeitung des bei der Cyanidlaugerei erhaltenen Schlammes erwärmt man das mit einer bestimmten Wassermenge verrührte Material mit konzentrierter Schwefelsäure und einer möglichst konzentrierten wässerigen Kaliumbichromatlösung. wäscht den Schlamm dann mit Wasser, trocknet ihn und verschmilzt ihn zur weiteren Aufarbeitung in einem Tontiegel. Statt des Kaliumbichromates kann auch die Natriumverbindung oder Alkalipermanganat verwendet werden, doch sollen dann in den Schlämmen ursprünglich keinesfalls Kochsalz oder Salzsäure vorhanden sein. (**H. T. Durant**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 255.**)

Besondere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Anwendung von Schwefelsäure zur Aufarbeitung des Cyanidpräcipitates nur, wenn größere Mengen Blei und Kupfer als Verunreinigungen vorhanden sind. Die Art des Arbeitens unter diesen Bedingungen beschreibt **R. Chauvenet** in **Metallurg. Chem. Eng. 14, 96.**

Zur Verarbeitung der Schlacken von der Schmelze der Zink-Goldfällung behandelt man das Material mit Schwefelsäure, dekantiert mit heißem Wasser, filtriert, trocknet zuerst an der Luft und dann durch Erhitzen bis zu einem Feuchtigkeitsgrad von 3—5% und verschmilzt das Produkt mit Soda, Borax, Sand und Kaliumnitrat im Graphittiegel. Die nur geringe Mengen Gold enthaltenden Abgänge werden dann der Kupellation unterworfen, deren Ausführung und Betriebsresultate **R. F. K. Coolidge** in **Eng. Min. Journ. 92, 756** beschreibt.

Über die Regeneration des bei der Cyanidlaugerei nur zum geringen Teil zur Bildung der Doppelcyanide von Gold und Silber verbrauchten Cyanides, dessen größerer Teil sich als Blausäure verflüchtigt, oder mit Erzbestandteilen Sulfocyanide, Ferrocyanide und andere komplexe Verbindungen bildet, oder an das Zink geht, oder schließlich unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak zersetzt wird, siehe **J. E. Clenell**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2121.**

Zur Wiedergewinnung des Zinks aus dem gefällten Rohgold destilliert man die Fällung nach dem Trocknen mit Blei und Kohle zunächst bei 750°, der Temperatur, bei der das Zink überzugehen beginnt, und dann weiter bis zu 1300°, und erhält so das Zink als Staub zurück, ohne daß nennenswerte Mengen von Gold oder Silber mit übergingen. (**G. H. Clevenger**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 996.**)

348. Feinmachen, Schmelzen und Gießen von Gold und Silber.

Über das Raffinieren von Barrengold und Cyanpräcipitaten im Sauerstoffgasstrom siehe das Referat über eine Arbeit von **T. K. Rose** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 109.**

Über die Goldraffination im elektrischen Ofen, in dem Goldverluste durch Flugstaub vermieden werden und zugleich flüssigere und goldärmere Schlacken erhalten werden, siehe **W. P. Laß**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 573.**

Das Feinbrennen des Silbers in Gold- und Silberdrahtfabriken ist in **D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 13** beschrieben.

Zur Aufarbeitung des durch Zinkstaub oder Zinkspäne gefällten Goldes verfährt man in der Weise, daß man das getrocknete Präcipitat mit einem Flußmittel, bestehend aus 4—5% Soda, 2—3% Borax und etwas Sand brikettiert und die Briketts in einem mit Carborund-Wasserglas ausgekleidetem Ofen verschmilzt. Die eingestampfte Ausfütterungsmasse wird nach je 20—24 Schmelzen erneuert. (**G. J. Young, Zentralbl. 1920, II, 688.**)

Zum Feinmachen des Silbers rührt man in das im Graphittiegel geschmolzene Metall geschmolzenes Silbersulfat ein, so daß Blei und Wismut als Sulfate in die Schlacke gehen und das Silber sich mit dem geschmolzenen Metall vereinigt. Zur Schonung des Graphittiegels bringt

man auf den Silberschmelzspiegel eine Quarzsandschicht, in deren Mitte man das Silbersulfat einrührt. Letzteres wird durch Auflösen von Feinsilber in Schwefelsäure, Abdampfen und Erhitzen der Masse bis zum Schmelzen hergestellt. **(D. R. P. 45 194.)**

Zur Darstellung von reinem Silber schmilzt man nach **Dingl. Journ. 158, 236** 100 Tl. Chlorsilber mit 70 Tl. Kreide und 4 Tl. Holzkohlenpulver gemischt in einem hessischen Tiegel, wäscht den Regulus und schmilzt ihn unter Kohle um.

Durch Zusatz geringer Mengen Kalisalpeter zur Silbersulfid - Sodaschmelze vermag man, wenn auch in langsam verlaufendem Oxydationsprozeß, den gesamten Schwefel zu entfernen. Nach **C. C. Bissett** verläuft diese Oxydation wesentlich schneller und leichter, wenn man der Sodaschmelze von z. B. 13,5% Silbersulfid, 3% Kupfer oder Eisen zusetzt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 434.)**

Über die Blasenbildung in Sterlingsilber während des Glühens, als Ursache der Sauerstoffabsorption bei unvollkommener Schmelzung oder auch erzeugt durch Ausglühen bei zu hoher Temperatur in oxydierender Flamme, siehe das Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 518.**

Beim Schmelzen des Feinsilbers kann man die kleinen Sauerstoffbläschen weder durch wiederholtes vorsichtiges Umschmelzen, noch mit den gebräuchlichen Desoxydationsmitteln oder durch Schmelzen im indifferenten Gasstrom entfernen, und nur die Zugabe von Kupfer vermag diese Blasenbildung zu beseitigen. Da aber dieses kupferhaltige Silber für manche Zwecke nicht verwendbar ist, verfährt man zur Herstellung eines blasenfreien Gusses in der Weise, daß man die Krystalle des Elektrolytsilbers im Mörser zu feinstem Pulver zerkleinert, mit heißem Wasser die Reste des Elektrolyten auslaugt und dann verschmilzt. Nach **Stahl** soll man das Silber, um den Sauerstoff zu binden, mit geringen Mengen Blei einschmelzen, doch dürfte der Auslaugeprozeß nach **G. J. Romann** vorzuziehen sein. **(Metall u. Erz 13, 221.)**

Beim Schmelzen einer Silber-Kupferlegierung läßt sich nach **Techn. Rundsch. 1911, 223** die lästige Blasenbildung vermeiden, wenn man in gut geschlossenem Tiegel arbeitet, um den Zutritt der gasförmigen Schwefelverbindungen des Feuerungsmateriales zu verhindern und wenn man die fertige Legierung aus Feinsilber und reinem Kupfer mit etwa 0,75% der Gesamtmenge Zink versetzt, doch kann dieser Zinkzusatz unterbleiben, wenn Altsilber verschmolzen wird, da dieses meist zinkhaltige Lötstellen besitzt.

Zur Verhütung des beim Schmelzen und Feinbrennen des Silbers auftretenden Spratzeffektes bedeckt man den Tiegel nach beendetem Feinbrennprozeß und Entfernung der Schlacke mit geglühtem Holzkohlenklein, setzt einen passenden, in der Mitte durchlochten Eisendeckel auf und schiebt durch die Öffnung einen Stab aus Birken- oder Erlenholz bis fast auf den Boden des Tiegels. Es beginnen sich sofort reduzierende Gase (Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd) zu entwickeln, die das Silberbad durchströmend, den gelösten oder gebundenen Sauerstoff, also die Ursache des Spratzens, aufnehmen. Es bleibt so auch, wenn dieser sog. Polprozeß nur einige Minuten währt, gasfreies dichtes Silber zurück, das nach Entfernung des Deckels und Stabes, neuer Bedeckung mit Kohlenklein und weiterer Steigerung der Hitze zum Guß fertig ist. Die Gußform wird mit einem wasserfreien, geschmolzenem Gemisch von Terpentinöl und Kolophonium ausgestrichen, die in Berührung mit dem geschmolzenen Silber ebenfalls Kohlenwasserstoffe entwickeln und so den noch hinzugetretenen Sauerstoff unschädlich machen. **(W. Stahl, Metall u. Erz 13, 297.)**

Nach **Techn. Rundsch. 1907, 207** wird ein Flußmittel zum Schmelzen von Silberrückständen erhalten durch inniges Vermengen von 3,6 kg calcinierter Soda, 0,8 kg Boraxglas (geschmolzener krystallisierter Borax), 0,4 kg Sand und 0,126 kg Flußspat. Man schmilzt die Silberrückstände mit dem Flußmittel in einem Graphittiegel, der nur zur Hälfte mit der Masse gefüllt sein darf, im Verhältnis von 2 Tl. Rückstand zu 1 Tl. Flußmittel, doch gilt dieses Verhältnis nur, wenn die Rückstände nicht aus lauter Chloriden bestehen; in diesem Falle muß man gleiche Teile von Flußmittel und Rückständen verwenden. Größere Eisenmengen beeinflusse den Schmelzvorgang in ungünstiger Weise, die Hauptmenge des Eisens muß daher vorher mit dem Magneten entfernt werden.

Zum Abtreiben bzw. Schmelzen von Silberfeilung wird die Masse nach einem Ref. in **Edelmet.-Ind. 1912, 285,** in einer Pfanne, bedeckt mit einem dünnmaschigen Siebe, um ein Fortfliegen des feinverteilten Silbers zu verhindern, auf offenem Feuer schwach vorgeglüht, worauf man das Material nach Entfernung der Stahl- und Eisenteilchen mittels eines Magneten mit Pottasche und Kalisalpeter vermischt und in einem mit magerem Lehm oder Formsand ausgestrichenen, gedeckelten, hessischen Tiegel zuerst bei mäßiger, dann bei starker Hitze schmilzt. Nach etwa 1—1 $^1/_2$ Stunden läßt man den Tiegel erkalten, zerschlägt ihn und gewinnt das Silber direkt als Regulus, da der Salpeter die unedlen Metalle oxydiert hat; diese Oxyde gehen in die Schlacke über.

Das Gießen des Silbers in Gipsformen ist ebenso wie die Herstellung dieser Formen und die Ausführung des ganzen Verfahrens kurz beschrieben in **Techn. Rundsch. 1909, 228.**

Nach einer Notiz in **Dingl. Journ. 1850, III, 237** spitzt man Silberdrähte in der Weise zu, daß man den Draht in einer Kerzenflamme rotglühend macht und schnell abreißt. Die Feinheit der Spitze erscheint sogar bei 120facher Vergrößerung noch scharf.

349. Edelmetallrückgewinnung aus Abfällen und Bädern.

Über die Wiedergewinnung der Edelmetalle aus Rückständen und die Bedeutung, die diese Edelmetallquelle während des Krieges besaß, berichtet **G. Nicolaus** in **Umschau 21, 8.**

Über Verwertung von Edelmetallabfällen, die Verarbeitung der Gekrätze, der Abfälle, Waschmaterialien der Arbeiter usw. siehe Th. Wolff, Techn. Rundsch. 1908, 584.

Die Gewinnung der Edelmetalle aus den Beizen, Wasch- und Putzwässern der Bijouteriefabriken durch Absetzenlassen, Niederschlagen der Edelmetalle mit Ferrosulfat oder Kalk, Filtration durch Sägemehl und Veraschung der Rückstände beschreibt **A. Mahringer** in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 301** u. **336.**

Über die Wiedergewinnung der Edelmetalle aus Abfallflüssigkeiten jeder Art, siehe auch das Ref. über die Methoden von Böttger, Hessenberg, Elsner, Wimmer, Braun und Bolley in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1859, 71.

Die Scheidung der edlen Metalle (Gold, Silber, Platin, Palladium) aus Gemengen und Legierungen, Bruchstücken künstlicher Zahngebisse usw. ist in **Pharm. Zentrh. 1866, Nr. 1** beschrieben.

Zur Wiedergewinnung der Edelmetallrückstände aus Baumwolltressen ist es nicht immer nötig, das Material zu verbrennen, sondern es genügt in vielen Fällen nach Techn. Rundsch. 1906, 201, die Tressen mit Salzsäure befeuchtet zu trocknen, wodurch die Baumwolle so mürbe wird, daß sie sich durch Klopfen und Bürsten entfernen läßt.

Die verschiedenen Verfahren der Abscheidung von Gold und Silber aus alten photographischen Bädern sind in **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 56** zusammengestellt. Die völlige Aufarbeitung der edelmetallhaltigen Bäder auf ihre wertvollen Bestandteile, ist weniger anzuempfehlen als die Befreiung der Edelmetalle und ihrer Verbindungen von den großen Wassermengen, so daß man Produkte erhält, die in konzentrierter Form irgendeiner Scheideanstalt verkauft werden können.

Über die Gewinnung der Edelmetalle aus alten Bädern durch Niederschlagen mittels eines Zinkbleches siehe **Péligot, Dingl. Journ. 161, 114.** Das schwarze Pulver (Gold und Silber) wird kalt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, ausgewaschen, das Filter wird verbrannt; die Metalle werden mit calcinierter Soda und Borax gemischt, in einem Schmelztiegel zum Regulus geschmolzen; dieser wird mit Salpetersäure behandelt, so daß sich das Silber auflöst und das Gold rein zurückbleibt; aus der Silberlösung kann nun auf bekannte Weise durch Einlegen eines Kupferstreifens das Silber niedergeschlagen werden.

Zur Verwertung alter Silber- und Goldbäder fällt man die cyankalischen Lösungen z. B. des Silbers nach H. Stockmeier und Fleischmann, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1892, durch ein Zink- und ein Eisenblech aus, die man in die Lösungen einstellt. Das meist kupferhaltige Silberpulver, das man so erhält, wird gewaschen, getrocknet und in warmer konzentrierter Schwefelsäure gelöst, worauf man die Lösung verdünnt und das reine Zementsilber durch Kupferstreifen ausfällt. Ist der Kupfergehalt nur gering, so gelingt meistens die Entfernung des Metalles aus dem direkt durch Zink gefällten Silber durch Umschmelzen mit etwas Salpeter und Borax. Das meistens durch Silber und Kupfer verunreinigte Goldpulver kann auch zur Entfernung des Zinks zuerst mit Salzsäure und dann zur Lösung von Silber und Kupfer mit Salpetersäure behandelt werden. Das Cyankalium der Lösungen ließe sich evtl. durch Erwärmen mit Kalkmilch und Eisenvitriol in gelbes Blutlaugensalz überführen, bei größeren Mengen der Lösungen wäre die Überführung des Cyankaliums in Berlinerblau in Erwägung zu ziehen. **Tonfixierbäder, die außer Silber auch Gold enthalten, versetzt man unter einem guten Abzuge mit Zinkstaub und erhält so einen ebenfalls leicht trockenbaren Niederschlag aus Silber,** Gold und Zinkstaub. Man braucht für 100 l der verbrauchten Edelmetallbäder zur Goldfällung etwa 250, höchstens 500 g Zinkstaub.

Zur Aufarbeitung gebrauchter photographischer Bäder versetzt man diese nach Dän. P. 17 640 mit Schwefelsäure und Zinkschnitzeln und scheidet auf diese Weise durch die gebildete hydroschweflige Säure das Edelmetall ab, das sich am Boden ansammelt, während das Zink rein bleibt.

Bei der chemischen Weiterverarbeitung von Edelmetallbadrückständen zerstört man die getrennt eingedampften Goldbäder mit Schwefelsäure, die Silberbäder mit Salzsäure, filtriert, trocknet die Niederschläge und verglüht sie getrennt oder zusammen. Doch ist darauf hinzuweisen, daß in beiden Fällen das Eindampfen der wässerigen Lösungen mit größter Vorsicht zu geschehen hat, wenn es sich um alte galvanische cyankaliumhaltige Bäder handelt, da die entweichende Blausäure ein heftiges Gift ist. **(G. Nicolaus, Elektrochem. Z. 18, 25).**

Die bis zur breiartigen Konsistenz eingedampften Bäder vermischt man nach **A. Wimmer, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1851, 581 mit etwas mehr als demselben Gewichte eines Schmelzpulvers aus calcinierter Soda und Holzkohle,** erhitzt die Masse (ein anfängliches Überkochen wird durch Zugabe von Kochsalz vermieden) in hessischen Tiegeln bis zur hellen Weißglut, läßt dann erkalten, zerschlägt den Tiegel und erhält bei richtiger Leitung des einige Übung erfordernden Verfahrens den König vollkommen glatt und nicht schwammig oder mit Metallkörnern durchsetzt als homogenen Metallklumpen. Nachträglich wird das Gold in kleineren Tiegeln abgeschmolzen, bis es im Blicke steht, dann treibt man es mit etwas Salpeter ab und schmilzt schließlich als Planche oder Lingot aus. Das Verfahren hat außerdem den Vorteil, völlig quantitativ zu verlaufen.

Zum Entsilbern, Entgolden oder Entnickeln versilberter bzw. vernickelter Waren bedient man sich nach **D. R. P. 189 876** ein und desselben elektrolytischen Verfahrens bei einer Stromspannung von 2 bis 6 Volt und einer Temperatur zwischen 75 und 100°. Das Verfahren

beruht darauf, daß Eisen, Blei, Zinn, Kupfer, Messing, Neusilber, Bronze und Britanniametall durch 50grädige Schwefelsäure nicht angegriffen werden, wogegen Gold, Silber und Nickel bei Gegenwart von Salzsäure sich während der Elektrolyse lösen und auf der Eisen- oder Kupferkathode zur Ausscheidung gelangen. Man kann statt Steinzeugwannen, gußeiserne Gefäße verwenden, die mit dem negativen Pole verbunden, als Kathode dienen.

350. Spezialverfahren für Gold.

Die Ablösung des Goldes von plattierten Abfällen und vergoldeten Gegenständen wurde ehemals durch Abkratzen oder durch Behandlung mit Königswasser bewirkt oder man legte den zu entgoldenden Gegenstand in eine Schmelze von Salmiak und Schwefel. Die zahlreichen, früher geübten Verfahren finden sich zusammengestellt in der ausführlichen Abhandlung von **Hänle** in **Polyt. Zentrh. 1859, 502.** Neuerdings bedient man sich zur Entgoldung wohl nahezu ausschließlich des galvanischen Stromes, den man in der Weise anwendet, daß die zu entgoldenden Gegenstände mit dem negativen Pol, eine Goldplatte mit dem positiven Pol verbunden wird. Das gesamte Gold der Abfälle schlägt sich dann auf dem Goldblech nieder.

Zur Wiedergewinnung von Gold aus alten Bädern, in denen es sich in großer Verdünnung befindet, kocht man die Flüssigkeiten nach **R. Böttger, D. Ind.-Ztg. 1874, 296** mit einer Lösung von Zinnoxydulnatron, löst den entstandenen schwarzen Niederschlag, der sämtliches Gold in Verbindung mit Zinn enthält in Königswasser, dampft vorsichtig ab, verdünnt und versetzt mit einer Lösung von Seignettesalz, bis alles Gold als zartes braunes Pulver abgeschieden ist, während das Zinn in Lösung bleibt.

Reine Tonbäder, die keine Rhodan- oder Bleisalze enthalten dürfen (aber auch nicht Tonfixierbäder), werden nach **Techn. Rundsch. 1907, 624** in folgender Weise aufgearbeitet: Man vermischt je 1 l des alten Tonbades, nachdem man auch den dunklen Beschlag der Schalen und Flaschen in Scheidewasser gelöst und diese Lösung der Hauptmenge zugegeben hat, mit 16 ccm reiner Salzsäure, setzt dann etwa 10 g konzentrierter, mit Salzsäure angesäuerter Eisenvitriollösung zu und schüttelt gut durch. Dann läßt man absitzen, zieht die klare Flüssigkeit von dem wertvollen schwarzen Bodensatze ab, filtriert, wenn er eine genügende Menge bildet, über entfetteter Watte, wäscht 2—3 mal mit destilliertem Wasser und löst Watte und Goldniederschlag in verdünntem heißem Scheidewasser (aus 3 Tl. Salzsäure und 1 Tl. Salpetersäure). Diese Lösung kann zwar, da sie stets noch etwas Eisen enthält, nicht ohne Zersetzung zur Trockne gedampft werden, man kann sie jedoch nach entsprechender Verdünnung bis zu einem Farbton, der jenem einer 1 proz. Goldchloridlösung gleicht, und nach der Neutralisation mit konzentrierter Pottaschelösung ohne weiteres wieder als Goldbad verwenden.

Zur Wiedergewinnung des Goldes aus cyanidhaltigen Vergoldungsbädern verwendet man nach **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 516** vorteilhaft sehr feine Zinkspäne oder besser noch den leichter erhältlichen Zinkstaub in der Menge von etwa 3—6 g pro Liter der zu entgoldenden Flüssigkeit. Man rührt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, zieht sodann die klare Flüssigkeit ab und wäscht den Bodenschlamm wiederholt mit destilliertem Wasser. Dieser Schlamm wird dann zur Auflösung des Zinks mit einem Gemenge gleicher Teile reiner, chlorfreier Salpetersäure und destillierten Wassers auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Zink in Lösung gegangen ist, dann wird verdünnt, filtriert und das auf dem Filter bleibende reine Gold neutral gewaschen, um es in Form des vorliegenden schwarzen Pulvers zu verwenden, d. h. direkt Goldchlorid aus ihm darzustellen oder um es in einem Tontiegel mit etwas Borax zum Regulus niederzuschmelzen. Nach einem anderen Verfahren dampft man die goldhaltigen Bäder zur Trockne, verschmilzt den Rückstand mit Bleiglätte und behandelt den Bleiregulus mit Salpetersäure, wobei das Gold in Form unlöslicher Flitter zurückbleibt.

Über die Wiedergewinnung des Goldes aus alten photographischen Goldbädern durch Fällung der schwachsauren Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd siehe **E. J. Reynolds** in **Dingl. Journ. 183, 497.**

Zur Ablösung auch kleinster Goldauflagen von keramischen Scherben übergießt man sie in einem Porzellangefäß für je 1 g Gold mit 30—40 ccm frisch bereitetem, kaltem Königswasser, deckt zu, fügt nach 24 Stunden 250—500 ccm Wasser bei, filtriert durch Glaswolle und fällt aus der erhitzten Goldchloridlösung durch Zusatz von kalter Eisenvitriollösung (60—100 ccm pro 1 g Gold) direkt vor dem Kochen das Gold aus. **(L. Wunder, Sprechsaal 49, 127.)**

Über das Abscheiden des Goldes als Chlorgold aus Spänen siehe die kurzen Angaben in **Techn. Rundsch. 1918, 284.**

Um das Gold von vergoldeten, metallenen Waren leicht abzulösen, bestreicht man die Gegenstände mit einer konzentrierten Lösung von Salmiak in Essig und erhitzt höchstens auf dunkle Rotglühhitze; nach dem Durchglühen werden sie in kalte, sehr verdünnte Schwefelsäure geworfen, wodurch das Gold in Blättchen abspringt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1851, 760.)**

Erschöpfte galvanische Cyan-Goldlösungen werden zur Trockne eingedampft. Den Rückstand erhitzt man mit $1^1/_2$ Tl. Salpeter in einem glühenden hessischen Tiegel und laugt aus. Die mit gelbem Blutlaugensalz bereiteten Goldlösungen werden, wenn sie erschöpft sind, ebenso behandelt, nur wird der rote Rückstand nach der Verpuffung mit verdünnter, salpetersäurefreier Salzsäure erhitzt, die das Eisenoxyd auflöst und das Gold regulinisch zurückläßt; das erhaltene ausgewaschene Gold wird getrocknet und mit Borax und Salpeter eingeschmolzen. **(Dingl. Journ. 122, 157.)**

man die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und ebenfalls mit Kupfer ausfällt. **(Angew. Chem. 1, 617.)**

Über die Abscheidung von reinem Silber aus kupferhaltigem Gut, besonders aus Münzen, siehe **Gräger** bzw. **R. Wawrinsky, Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 266, 331** u. **1873, 1557.**

Zum Entsilbern versilberter Kupferabfälle verwendete **C. Stölzel** Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 oder Salpetersäure von geringerem spez. Gewicht, aber dann unter Zusatz konzentrierter Schwefelsäure oder schließlich ein auf 100° erwärmtes Gemenge von englischer Schwefelsäure mit 5% Natronsalpeter. Diese Säuremischungen lösen das Silber ohne das Kupfer anzugreifen; aus der schwefelsauren Lösung wird dann das Silber als Chlorsilber ausgefällt. **(Dingl. Journ. 154, 51.)**

Will man aus kupferhaltigem Silber (Münzen) Silbernitrat darstellen, so kann man die bekannte umständlichere Methode zur Ausscheidung des Kupfers dadurch umgehen, daß man die filtrierte salpetersaure Lösung des Rohsilbers bis zur Konsistenz eines dicken Öles (nicht zur Trockne) verdampft und dann einen Teil der konzentrierten Metallösung mit 3—4 Tl. chlorfreier Salpetersäure versetzt. Das Silbersalz fällt hierdurch kristallinisch aus; das Kupfer bleibt in Lösung. Ersteres wird noch 2—3mal mit konzentrierter Salpetersäure ausgewaschen; die anhängende Säure verdunstet beim Trocknen. Je konzentrierter die Salpetersäure ist, desto vollständiger wird das Silbersalz ausgefällt; doch läßt sich schon eine Säure von 1,250 spez. Gewicht benutzen, um beide Metalle völlig zu trennen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 423.)** Vgl. **D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 17** und **Dingl. Journ. 203, 111 u. 292.**

Kupferhaltige Silbermünzen werden zur Gewinnung des Silbers in reiner Salpetersäure aufgelöst, die Lösung wird filtriert und das Silber durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Das gut ausgewaschene Chlorsilber löst man in Ammoniak und fällt das Silber mit Kupferblechstreifen als grauweißes Pulver aus. Die Ausscheidung ist beendigt, wenn das Kupferblech blank erscheint. Das ausgeschiedene Silber wird zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser und zuletzt mit destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. **(Pharm. Zentrh. 1860, Nr. 31.)**

Zur Wiedergewinnung des Silbers aus entwickelten und fixierten Bromsilbergelatineplatten taucht man diese nach **Techn. Rundsch. 1912, 401** etwa 1 Minute in eine sehr heiße Sodalösung, wobei sich die Schicht auflöst und das Silber als schwärzliches Pulver zu Boden sinkt. Für $2^1/_2$ qm Plattenoberfläche ist 1 l Emulsion nötig mit einem Gehalt von 30—40 g Silbernitrat, woraus sich berechnen läßt, daß die Wiedergewinnung des Silbers nur für sehr große photographische Betriebe einen wirtschaftlichen Wert besitzt.

Zur Wiedergewinnung der Träger- und Bildschichtstoffe von Kinematographenfilms und deren Abfällen behandelt man das Material mit die Gelatine verflüssigenden Bakterien oder nicht organisierten Fermenten, wie Pepsin oder Trypsin, wäscht den verflüssigten Trägerstoff heraus und sammelt das sich abscheidende Silber. **(D. R. P. 221 678.)**

Eine Vorrichtung zur raschen Rückgewinnung von Silber aus photographischen Lösungen mit Verwendung reibender Kugeln oder Walzen aus Metall als Fällkörper ist in **D. R. P. 302 279** beschrieben.

Zur Wiedergewinnung des Silbers aus bei der Herstellung photographischer Stoffe abfallenden dünnen Emulsionen läßt man diese z. B. 225 l einer dünnen Emulsion, die 425—500 g Metall enthält, 24—48 Stunden bei etwa 7° stehen und fügt sodann 170—340 g Eisenchloridlösung von 25% Salzgehalt oder ein anderes Metallsalz (Tonerdesulfat, Alaun, Kupfervitriol, ein Cersalz) zu, wobei die Flüssigkeit leicht alkalisch gehalten werden soll. Das ganze Silber wird durch ständiges Rühren als flockige, an der Oberfläche schwimmende Ausfällung ausgeschieden. **(D. R. P. 323 708.)**

Die als wertvollen Bestandteil Silber enthaltenden Fixierbäder werden am besten mit Schwefelleber versetzt, solange noch ein Niederschlag erfolgt, der dann filtriert, getrocknet und aufbewahrt wird. Er besteht aus Schwefelsilber und freiem Schwefel. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1913, 115.)** Original in **Polyt. Zentrh. 1860, 508.**

Auch zur Wiedergewinnung von Silber aus galvanischen Lösungen setzt man ihnen Schwefelnatrium zu und erhält so Silbersulfid, das in Cyanalkalien kaum löslich ist, sich daher als Niederschlag absetzt und nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit durch Abheberung wie üblich verarbeitet wird. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 715.)**

Die Methode der Zurückgewinnung von Silber aus photographischen Bädern mit Zinkstaub ist von **H. Schwarz** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 551** beschrieben. [349.]

Nach **D. R. P. 323 708** und **329 051** behandelt man dünne photographische Abfallemulsionen zur Wiedergewinnung des Silbers, z. B. 4500 l Emulsion, die 1130 g Silber enthalten, mit 11,5 kg Tonerdesulfat oder Alaun und 4,5 kg Ammoniaklösung (0,880) setzt im letzteren Falle Salzsäure zu und erzeugt so flockige Niederschläge, die das gesamte Silber enthalten.

Vgl. die Fällung mit Kupfer bzw. Schwefeldioxyd (Ammonsulfit) beim Aufarbeiten photographischer Lösungen nach **Dingl. Journ. 179, 482.** — S. ferner **Bd. II.**

352. Reduktion von Silberlösungen und Halogensilber.

Über Rückgewinnung von Silber und Salpetersäure aus den bei den Goldinquartationsproben erhaltenen Lösungen siehe **E. Přiwoznik, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1894.**

man die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und ebenfalls mit Kupfer ausfällt. **(Angew. Chem. 1, 617.)**

Über die Abscheidung von reinem Silber aus kupferhaltigem Gut, besonders aus Münzen, siehe **Gräger** bzw. **R. Wawrinsky, Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 266, 331** u. **1873, 1557.**

Zum Entsilbern versilberter Kupferabfälle verwendete **C. Stölzel** Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 oder Salpetersäure von geringerem spez. Gewicht, aber dann unter Zusatz konzentrierter Schwefelsäure oder schließlich ein auf 100° erwärmtes Gemenge von englischer Schwefelsäure mit 5% Natronsalpeter. Diese Säuremischungen lösen das Silber ohne das Kupfer anzugreifen; aus der schwefelsauren Lösung wird dann das Silber als Chlorsilber ausgefällt. **(Dingl. Journ. 154, 51.)**

Will man aus kupferhaltigem Silber (Münzen) Silbernitrat darstellen, so kann man die bekannte umständlichere Methode zur Ausscheidung des Kupfers dadurch umgehen, daß man die filtrierte salpetersaure Lösung des Rohsilbers bis zur Konsistenz eines dicken Öles (nicht zur Trockne) verdampft und dann einen Teil der konzentrierten Metallösung mit 3—4 Tl. chlorfreier Salpetersäure versetzt. Das Silbersalz fällt hierdurch kristallinisch aus; das Kupfer bleibt in Lösung. Ersteres wird noch 2—3mal mit konzentrierter Salpetersäure ausgewaschen; die anhängende Säure verdunstet beim Trocknen. Je konzentrierter die Salpetersäure ist, desto vollständiger wird das Silbersalz ausgefällt; doch läßt sich schon eine Säure von 1,250 spez. Gewicht benutzen, um beide Metalle völlig zu trennen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 423.)** Vgl. **D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 17** und **Dingl. Journ. 203, 111 u. 292.**

Kupferhaltige Silbermünzen werden zur Gewinnung des Silbers in reiner Salpetersäure aufgelöst, die Lösung wird filtriert und das Silber durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Das gut ausgewaschene Chlorsilber löst man in Ammoniak und fällt das Silber mit Kupferblechstreifen als grauweißes Pulver aus. Die Ausscheidung ist beendigt, wenn das Kupferblech blank erscheint. Das ausgeschiedene Silber wird zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser und zuletzt mit destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. **(Pharm. Zentrh. 1860, Nr. 31.)**

Zur Wiedergewinnung des Silbers aus entwickelten und fixierten Bromsilbergelatineplatten taucht man diese nach **Techn. Rundsch. 1912, 401** etwa 1 Minute in eine sehr heiße Sodalösung, wobei sich die Schicht auflöst und das Silber als schwärzliches Pulver zu Boden sinkt. Für $2^1/_2$ qm Plattenoberfläche ist 1 l Emulsion nötig mit einem Gehalt von 30—40 g Silbernitrat, woraus sich berechnen läßt, daß die Wiedergewinnung des Silbers nur für sehr große photographische Betriebe einen wirtschaftlichen Wert besitzt.

Zur Wiedergewinnung der Träger- und Bildschichtstoffe von Kinematographenfilms und deren Abfällen behandelt man das Material mit die Gelatine verflüssigenden Bakterien oder nicht organisierten Fermenten, wie Pepsin oder Trypsin, wäscht den verflüssigten Trägerstoff heraus und sammelt das sich abscheidende Silber. **(D. R. P. 221 678.)**

Eine Vorrichtung zur raschen Rückgewinnung von Silber aus photographischen Lösungen mit Verwendung reibender Kugeln oder Walzen aus Metall als Fällkörper ist in **D. R. P. 302 279** beschrieben.

Zur Wiedergewinnung des Silbers aus bei der Herstellung photographischer Stoffe abfallenden dünnen Emulsionen läßt man diese z. B. 225 l einer dünnen Emulsion, die 425—500 g Metall enthält, 24—48 Stunden bei etwa 7° stehen und fügt sodann 170—340 g Eisenchloridlösung von 25% Salzgehalt oder ein anderes Metallsalz (Tonerdesulfat, Alaun, Kupfervitriol, ein Cersalz) zu, wobei die Flüssigkeit leicht alkalisch gehalten werden soll. Das ganze Silber wird durch ständiges Rühren als flockige, an der Oberfläche schwimmende Ausfällung ausgeschieden. **(D. R. P. 323 708.)**

Die als wertvollen Bestandteil Silber enthaltenden Fixierbäder werden am besten mit Schwefelleber versetzt, solange noch ein Niederschlag erfolgt, der dann filtriert, getrocknet und aufbewahrt wird. Er besteht aus Schwefelsilber und freiem Schwefel. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1913, 115.)** Original in **Polyt. Zentrh. 1860, 508.**

Auch zur Wiedergewinnung von Silber aus galvanischen Lösungen setzt man ihnen Schwefelnatrium zu und erhält so Silbersulfid, das in Cyanalkalien kaum löslich ist, sich daher als Niederschlag absetzt und nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit durch Abheberung wie üblich verarbeitet wird. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 715.)**

Die Methode der Zurückgewinnung von Silber aus photographischen Bädern mit Zinkstaub ist von **H. Schwarz** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 551** beschrieben. **[349.]**

Nach **D. R. P. 323 708** und **329 051** behandelt man dünne photographische Abfallemulsionen zur Wiedergewinnung des Silbers, z. B. 4500 l Emulsion, die 1130 g Silber enthalten, mit 11,5 kg Tonerdesulfat oder Alaun und 4,5 kg Ammoniaklösung (0,880) setzt im letzteren Falle Salzsäure zu und erzeugt so flockige Niederschläge, die das gesamte Silber enthalten.

Vgl. die Fällung mit Kupfer bzw. Schwefeldioxyd (Ammonsulfit) beim Aufarbeiten photographischer Lösungen nach **Dingl. Journ. 179, 482.** — S. ferner **Bd. II.**

352. Reduktion von Silberlösungen und Halogensilber.

Über Rückgewinnung von Silber und Salpetersäure aus den bei den Goldinquartationsproben erhaltenen Lösungen siehe **E. Přiwozník, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1894.**

Nach **Robinson** fällt man die Silberbäder mit oxalsaurem Natron (statt mit Kochsalz) und erhitzt das leichter zersetzliche Silberoxalat mit der gleichen Menge Bicarbonat gemischt im Windofen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 363.)**

Über die Reduktion der Silbersalze durch Kupferoxydulsalze und die Aufarbeitung von silberhaltigen Rückständen siehe ferner **Millon und Commaille, Dingl. Journ. 168, 214.**

Vollständig und sicher gelingt die Abscheidung des Silbers, wenn man das photographische Altbad in einer Porzellanschale oder einem Glaskolben zum Kochen erhitzt, ihr frischgefälltes und völlig ausgewaschenes Silberoxyd zusetzt und sie damit einige Zeit im Kochen erhält. Man läßt absetzen, filtriert, verdampft zur Trockne und schmilzt zur Zerstörung der Ammoniaksalze den Rückstand, der reines salpetersaures Silberoxyd ist. **(Dingl. Journ. 200, 109.)**

Über die Reduktion alter Silberlösungen durch Phosphor, siehe **J. Krüger** im **Polyt. Notizbl. 1872, Nr. 22.**

Über die Wiedergewinnung des Silbers aus cyanalkalifreien Cyansilberbädern durch Reduktion mit Traubenzucker in alkalischer Lösung, siehe **Dingl. Journ. 209, 200.** Vgl. **C. Brunner, ebd. 171, 363.**

Die ausführliche Beschreibung der Wiedergewinnung von Silber aus frisch erhaltenen, unterschwefligsauren Silberlösungen auf elektrischem Wege beschreibt Weiß in seinem Buche über Galvanoplastik, Wien und Leipzig, Seite 217. Ältere Lösungen lassen sich auf diesem Wege nicht auf Silber verarbeiten, da sich das Silber teilweise als Schwefelsilber ausscheidet; dieses wird aber durch den elektrischen Strom nicht in befriedigender Weise unter Abscheidung von Silber reduziert.

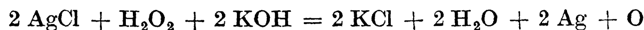
Am einfachsten wird zur Gewinnung des reinen Silbers das ausgewaschene, noch feuchte Chlorsilber, z. B. aus 40 Tl. Silber in 24 Tl. Natronlauge vom spez. Gewicht 1,33 und $11^1/_4$ Tl. Ammoniak vom spez. Gewicht 0,925 gelöst und mit $9^1/_2$ Tl. Stärkesirup bei gelinder Wärme digeriert, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und Schwefelwasserstoff keinen Silbergehalt mehr anzeigt; die klare Flüssigkeit wird dann von dem reduzierten Silber abgegossen, letzteres völlig ausgewaschen und getrocknet. **(Zentr.-Bl. 1864, Nr. 63.)**

Oder: Das in den Lösungen enthaltene Silber wird durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt, ausgewaschen und 5 Minuten lang mit einer Kalilösung, bestehend aus 1 Tl. Kali und 2 Tl. Wasser, gekocht. Dem siedenden Gemisch wird nach 5 Minuten unter Umrühren 1 Tl. Sirup hinzugesetzt, wodurch unter lebhaftem Aufbrausen metallisches Silber zur Ausscheidung gelangt. **(Polyt. Notizbl. 1857, 304.)**

Zur Silbergewinnung aus Chlorsilberrückständen bedient man sich nach D. R. P. 102 003 einer alkalischen Formaldehydlösung als Reduktionsmittel.

Über Reduktion des Chlorsilbers mit Zink siehe **Mohr, Polyt. Notizbl. 1866, Nr. 8.**

Die quantitative Silberabscheidung aus frisch gefälltem Chlorsilber läßt sich gemäß der Gleichung



$$2\,AgCl + H_2O_2 + 2\,KOH = 2\,KCl + 2\,H_2O + 2\,Ag + O$$

leicht bewirken, wenn man das Chlorsilber in wässeriger Lauge suspendiert und Wasserstoffsuperoxyd zusetzt. **(M. Kleinstück, Ber. 51, 108.)**

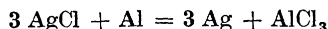
Als Lösungsmittel für Chlorsilber eignet sich auch reine Magnesiumchloridlösung. **(H. C. Hahn, Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 1881, 417 u. 429.)**

Nach einem von C. Brunner modifizierten Verfahren der Gewinnung von reinem Silber aus Chlorsilber (nach Poggendorf) bringt man das Chlorsilber in eine Metallschale (Cu, Pt oder Ag), die außen bis auf einen kleinen Fleck in der Mitte des Bodens mit Wachs überzogen ist, stellt die Schale zur Herstellung des Kontaktes auf eine, in einem irdenen Gefäß befindliche Zinkplatte und füllt den Apparat mit verdünnter Schwefelsäure. Die Abscheidung des reinen Silbers beginnt sofort und ist nach etwa 24—48 Stunden beendet. (Dingl. Journ. 124, 292.)

Chlorsilber, wie man es aus den zum Abziehen von Silberwaren gebrauchten Säuremischungen nach deren Verdünnung durch Fällung mit Kochsalz erhält, wird zweckmäßig nicht naß reduziert, sondern verschmolzen. **(G. Nicolaus, Elektrochem. Zeitschr. 1918, 165.)**

Zur Reduktion großer Quantitäten Chlorsilber glüht man es mit $^1/_3$ seines Gewichts gepulvertem schwarzem Fichtenharz mit $^1/_{12}$ gepulvertem Salpeter gemischt, in einem hessischen Tiegel zuerst 10 Minuten lang bis zur Kirschrotglut und hierauf 20 Minten lang bei Weißglut, worauf das geschmolzene Silber ausgegossen werden kann. Nach **Mohr** wird ein hessischer Schmelztiegel mit einem Gemenge von 3 Tl. trockenem Chlorsilber und 1 Th. gepulvertem Kolophonium angefüllt. Der Inhalt des Tiegels wird zuerst gelinde erhitzt, wodurch das Harz verbrennt, und hierauf die Temperatur bis zum Schmelzen des Silbers gesteigert, wobei etwas Borax hinzugesetzt wird. Das reduzierte Silber findet sich nach dem Erkalten des Tiegels am Boden desselben. Es ist zweckmäßig, den Tiegel vor seiner Verwendung inwendig mit einem Brei von calciniertem Borax und Wasser zu bestreichen, und dann so lange zu erhitzen, bis der Borax geschmolzen und die inneren Wandungen des Tiegels mit einer Glasurschicht überzogen sind. **(Elsners Chem. Techn. Mitt. 1857/58, S. 126.)**

Zur Gewinnung von metallischem Silber aus Halogensilber unter gleichzeitiger Gewinnung von Halogenaluminium als Nebenprodukt erhitzt man nach der Gleichung



$$3\,AgCl + Al = 3\,Ag + AlCl_3$$

ein trockenes Gemenge von Silberchlorid und Aluminiumbronze, wobei letztere im Überschuß

vorhanden sein muß, da die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen der Bestandteile explosionsartig erfolgt. Das metallische Silber hinterbleibt als Regulus, während das Aluminiumchlorid absublimiert. **(D. R. P. 115 014.)**

Platinmetalle.

353. Platin und Platinmetalle. Geschichte, Vorkommen, Statistik, Gewinnung.

Zu den Platinmetallen gehören: Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt).

Über die Geschichte des Platins, sein Vorkommen, die Gewinnung und Verarbeitung der Platinmineralien, die Eigenschaften und die Verwendung des Platins, sowie die Produktions- und Preisverhältnisse berichtet **H. F. Keller** in **J. Franklin-Inst. 174, 525.**

Über Vorkommen und Verwendung des Platins siehe **J. Grünwald, Österr. Chem.-Ztg. 1917,128.**

Zur Kenntnis des Rutheniums veröffentlicht **A. Gutbier** eine ausführliche Abhandlung in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 487.**

Geschichtliches. Die erste Erwähnung des Platins befindet sich in einer Reisebeschreibung des Don Antonio de Ulloa vom Jahre 1748 aus Kolumbien, wo es schon längst bekannt war. Reines Platin stellte zuerst Markgraf 1757 dar (Abhandlung der Berl. Akademie). 1772 fand Graf von Sicknitzen die Schweißbarkeit des Platins und stellte Platinblech und -draht her. 1784 erzeugte Achard den ersten Platintiegel. Verarbeitungsfähiges Platin wurde damals durch Schmelzen mit Arsen und Glühen des Erzes oder durch Glühen von Platinsalmiak (Platin mit Salmiak gefällt) gewonnen. Palladium und Rhodium wurden 1804 von Wollaston, Iridium und Osmium 1804 von Tennant und Ruthenium 1845 von Claus entdeckt.

Vorkommen. Die Platinmetalle kommen gediegen im Platinerze vor, das sich in kleinen Körnern in Geröll- und Sandablagerungen, den Seifen, findet. Das Platinerz enthält neben den Platinmetallen noch Gold, Kupfer, Eisen, Chrom, Titan, Mangan usw. Die Hauptfundorte sind Rußland: das Gouvernement Perm am Ural, das fast die gesamte (95%) Weltproduktion (3 Millionen Unzen) liefert, dann noch Kolumbien (El Choco), Brasilien, Kalifornien, Neusüdwales usw.

Die Platinproduktion Rußlands betrug in Pud (gleich 16,4 kg) **(Chem. Ind. 1909, 60)**:

	1908	1907	1906	1905
	321	307	385	335
Wert der Ausfuhr in Rubel	9 658 000	6 930 000	4 930 000	—

Deutschland führte an Platinerzen 1907 14,96 dz, 1908 24,20 dz ein, davon kamen aus Frankreich 5,22 dz, Großbritannien 3,44 dz, Rußland 15,53 dz. — Der Preis des Platins für 1 kg betrug in Paris **(Z. f. Warenkunde 1907, 39)** 1890 2500 Fr., 1901 3100 Fr., 1905 4500 Fr., 1906 5500 Fr.

Darstellung. Das Rohplatin wird aus den Seifen durch einfachen Waschprozeß mit Siebtrommeln, Rührbottichen, Waschherden, Schleusen oder auch Schwimmbaggern gewonnen.

Das durch den Waschprozeß aufbereitete Rohplatin enthält je nach der Herkunft verschiedene Mengen der einzelnen Metalle, und zwar zwischen 45 (Oregon) und 90% (Kolumbia) Pt; 0,2—3,0% Ir; Spuren bis 2,5% Os, Spuren bis 1,5% Pd und Ru; 0,6—97% (Oregon) Osmiridium, wenig Gold, 2—10% Eisen, 0,2—2% Kupfer und 0,5—22% Gangart.

Zur Gewinnung des Platins und seiner Begleitmetalle aus armen Erzen agglomeriert man das feine Erzpulver mittels eines Lauge- oder Krystallgemisches von Magnesiumchlorid und Natronsalpeter und erhitzt auf etwa 330°, so daß die entstehenden Gase und Dämpfe die schnelle Zersetzung des Erzes bewirken. Nach dieser billigen Methode lohnt die Verarbeitung von Erz, die nur 5 g Platin pro Tonne enthalten. **(D. R. P. 293 104.)**

Die Trennung des Platins von den seltenen Metallen, mit denen vereint es in der Natur gefunden wird (siehe z. B. **A. Pirngruber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 306)**, ist äußerst schwierig. Das Gold wird zunächst durch Quecksilber oder verdünntes Königswasser entfernt. Dann wird in starkem Königswasser das eigentliche Rohplatin gelöst, das aus allen sechs Platinmetallen, aber vorwiegend aus Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, besteht, während eine Legierung Osmiridium, die auch alle Platinmetalle, namentlich aber Os und Ir enthält, im Rückstand zurückbleibt. Beide werden getrennt nach sehr komplizierten Verfahren verarbeitet, wobei Platin und Iridium mit Salmiak ausgefällt und zu Platinschwamm geglüht, die übrigen Metalle durch Eisen abgeschieden werden.

Die Scheidung von platinhaltigem Golde zuerst mit Salpetersäure (1,191) zur Auflösung von Silber und von etwas Platin, dann mit Königswasser (100 Tl. Salzsäure, 43 Tl. Salpetersäure, 143 Tl. Wasser), folgende Behandlung des Rückstandes mit verdünntem Ammoniak zur Entfernung des Chlorsilbers und öftere Wiederholung des Verfahrens, bis reines Platin zurückbleibt, wie auch die Aufarbeitung der erhaltenen Gold- und Silberlösungen beschreibt **E. Příwozník** in **Österr. Bergh. 1899, 356.**

Zur Trennung des Platins vom Iridium und anderen Metallen benützt man die Beobachtung, daß Platin über 585° im Chlorstrom von 1 Atm. Druck als feste Phase nicht mehr chloriert wird, wohl aber sich als Platinchlorid verflüchtigt, während sich Iridium noch bis zu 800° chlorieren läßt und bei Temperaturen von etwa 600° im Chlorstrom kaum flüchtig ist. Man erhitzt daher das Metallgemenge bis zur völligen Chlorierung des Iridiums im Chlorstrom, fängt die kleinen sich verflüchtigenden Platinmengen auf und löst die weitaus größere Menge Platin aus dem Rückstand durch Königswasser heraus, in welchem das entstandene Iridiumtrichlorid nicht löslich ist. Durch Wiederholung des Verfahrens kann man das gesamte Platin entfernen. **(D. R. P. 273 178.)**

Zur Aufarbeitung von Platinerzen unterwirft man sie als Elektroden in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak der Wirkung eines Wechselstromes mit einem Kohlenstab zur Stromleitung, den man in die in einem Beutel befindlichen Sande oder Körner einsteckt. Man erhält das Platin in Form von löslichem und unlöslichem kohlensaurem Salz, das dann z. B. zu Platinschwamm aufgearbeitet wird. Man regelt den Strom so, daß unter starkem Aufschäumen ein gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag entsteht, wenn man die Lösung mit Salzsäure versetzt. **(D. R. P. 107 525.)**

Zur Platinscheidung auf trockenem Wege führt man das Gestein oder den platinhaltigen Sand zwischen die Pole eines Stromkreises, so daß die Platinkörner durch die Übergangsfunken in die eine Polplatte eingeschmolzen werden, worauf man diese nach genügender Anreicherung auswechselt und vomPlatin abschmilzt. **(D. R. P. 297 211.)**

Nach **A. P. 1 355 186** raucht man die Platinmetalle aus ihren Sanden ab, fängt den Rauch in einer Flüssigkeit auf und elektrolysiert diese.

Seit 1896 wird vielfach das elektrolytische Verfahren nach **Wohlwill** zur Trennung der Platinmetalle benutzt. Das als Anode verwandte Rohplatin wird in einer salzsäurehaltigen Goldchloridlösung elektrolysiert.

Über die elektrische Abscheidung von Platin mittels des Wechselstromes nach der Böttgerschen Methode in einem Bade, das citronensaures Natron und Ammoniumplatinchlorid enthält, siehe **W. C. Assem, Brass World 1906, 100.**

Zur Abscheidung von Platin aus seinen Erzen schlämmt man diese zur Bildung eines Schlammes mit einer gesättigten Ätzalkalilösung an und leitet durch die ständig gerührte Masse mittels einer Quecksilberelektrode einen elektrischen Strom durch. **(A. P. 1 358 248.)**

Über die elektrolytische Fällung von Platin aus wässerigen Lösungen von Chlorkalium- und Chlorammoniumplatinat mit und ohne Citronensäure siehe **W. J. Mc. Caughey** und **H. E. Pattenin** in **Metallurg. Chem. Eng. 1910, 349.**

Über die technische Darstellung von chemisch reinem Platin, siehe **v. Schneider, Dingl. Journ. 190, 118.**

354. Eigenschaften und Verwendung.

Man unterscheidet nach dem spezifischen und dem Atomgewicht leichte und schwere Platinmetalle:

	Ruthenium	Rhodium	Palladium	
Spez. Gewicht	12,3	12,1	11,5	leichte
Atomgewicht	101,7	102,9	106,7	
	Osmium	**Iridium**	**Platin**	
Spez. Gewicht	22,48	22,4	21,5	schwere
Atomgewicht	190,9	193,1	195,2	

Ruthenium und Osmium sind sehr schwer schmelzbar: Ru oberhalb 1800°, Os bei 2500°. Sie oxydieren sich leicht beim Glühen an der Luft; sie zeigen metalloide Eigenschaften dadurch, daß ihre höchsten Sauerstoffverbindungen als Säureanhydride auftreten: Salze der Rutheniumsäure H_2RuO_4 und der Osmiumsäure H_2OsO_4. — Rhodium schmilzt bei 1970°, Iridium bei 2225°, sie bilden Oxyde und Salze. Palladium und Platin schmelzen am leichtesten: Pd bei 1550°, Pt bei 1755°. Sie werden durch Sauerstoff nicht oxydiert und bilden Salze der Zusammensetzung PdX_2 und PtX_2, die basischer Natur, und solche PdX_4 und PtX_4, die saurer Natur sind.

Das Verhalten der Platinmetalle Säuren gegenüber ist ganz verschieden: Alle Platinmetalle sind in Säuren unlöslich, mit Ausnahme des Palladiums, das sich fein verteilt in heißer, starker Salz-, Schwefel- und Salpetersäure löst, doch sei hervorgehoben, daß Platin von konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Luftsauerstoff stark angegriffen wird, und daß Oleum von auch nur 2% Anhydridgehalt unter Bildung von schwefliger Säure das Metall auch bei Abwesenheit von Sauerstoff zerstört.

In Königswasser sind Palladium und Platin relativ leicht, Ruthenium ist sehr schwer, Osmium unlöslich, nur fein gepulvert wird es zu Tetroxyd oxydiert; reines Rhodium und Iridium sind unlöslich, mit Platin legiert aber lösen sie sich in Königswasser. Im Chlorstrom erhitzt geben Ruthenium, Osmium, Rhodium und Iridium Chloride; Palladium und Platin werden von Chlor nicht angegriffen.

Eigentümlich ist die Eigenschaft des Rhodiums, Platins und Palladiums, beträchtliche Mengen Wasserstoff aufzunehmen, ohne dabei den Metallcharakter zu verlieren; wahrscheinlich bildet sich eine feste Lösung. Frisch geglühtes Palladiumblech nimmt bei gewöhnlicher Temperatur

das 370fache, bei 90—100° bis zum 650fachen seines Volumens an Wasserstoff auf. Als negative Elektrode in angesäuertes Wasser gebracht absorbiert es bei der Elektrolyse das 840fache seines Volumens an Wasserstoff. Palladiumschwarz (Palladiumschwamm an der Luft erhitzt) nimmt bei 100° bis zu 980 Volumen auf. Diese Legierungen des Metalles mit Wasserstoff wirken stark reduzierend und können als Wasserstoffüberträger benutzt werden. Platin nimmt beim Schmelzen (wie Silber) Sauerstoff auf, den es beim Erkalten wieder abgibt. Bei gewöhnlicher Temperatur verdichtet es Sauerstoff auf seiner Oberfläche und dient daher als Katalysator bei verschiedenen chemischen Reaktionen (Schwefelsäurekontaktverfahren, Döbereiners Feuerzeug). Platinschwamm d. i. feinstverteiltes Pt durch Glühen von Platinsalmiak gewonnen, verdichtet nur wenig, aus Platinchlorid durch Reduktion mit Zink erhalten, wesentlich mehr und zwar das 100fache seines Volumens an Sauerstoff und das 310fache an Wasserstoff.

Über die leichte Angreifbarkeit des Platins, besonders wenn es Rhodium enthält, weniger bei Anwesenheit von Iridium, durch die rußende Flamme, namentlich schwefelhaltigen Leuchtgases, siehe **F. Mylius** und **C. Hüttner, Z. f. anorg. Chem. 95, 257.** Die Hydroxyde, Sulfide, Cyanide der Alkalimetalle greifen Platin bei Rotglut stark an. Mit Phosphor, Arsen, Blei und anderen Schwermetallen legiert es sich zu leicht schmelzbaren Verbindungen.

Über das Verhalten des Platins bei starker Erhitzung, namentlich über die Höhe des Gewichtsverlustes, den ein Platinblech infolge seiner Okklusionsfähigkeit bei andauerndem Glühen erleidet, siehe die Angaben von **D. Balarev** in **Chem.-Ztg. 1922, 573.**

Verwendung. Platin ist sehr zähe und geschmeidig, läßt sich zu Blech walzen und zu Draht ausziehen. Man verwendet es für physikalische und chemische Geräte und Apparate (Tiegel), in der Bijouterie für Brillantfassungen, in der Elektrotechnik zum Befestigen des Kohlenfadens in der Lampe, als Elektrodenmaterial für elektrische Öfen, in der Zahntechnik usw. Iridium mit Platin legiert (meist 2%) macht das Metall härter und widerstandsfähiger. Solche Legierungen werden zu denselben Zwecken verwandt wie reines Platin. Legierungen mit bis zu 10% Ir dienen zur Herstellung von Normalmeterstäben und -gewichten, von Füllfederspitzen usw. Osmiummetall dient in der Auerschen Glühlampe als Faden **[403]** und als Katalysator z. B. an Stelle des Urans bei der Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff **Bd. IV [184]** zu Ammoniak nach dem Haberschen Verfahren. Rhodium wird benutzt als Zusatz zu sog. Glanzmetallen (eingebrannte Metallspiegel).

Über die vielfache Verwendbarkeit des Osmiums und Osmiumtetroxydes auf Grund ihrer bedeutenden katalytischen Eigenschaften siehe **D. R. P. 267 906.** So bildet sich z. B. aus 15 Tl. Arsenik und der Lösung von 10 Tl. Kaliumchlorat in 50 Tl. Wasser bei Zusatz eines Tropfens der Osmiumlösung unter spontanem Aufsieden Arsensäure. Dieselbe Wirkung übt der Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur bei der Bildung von Farbstoffen aus, z. B. Malachitgrün aus seiner Leukobase mit Chlorat oder Benzidinblau aus Benzidin, Chlorat und Essigsäure. Ebenso wie das Tetroxyd wirkt auch metallisches Osmium und man erhält so leicht aus spurenweise mit Osmiummetall überzogener Kohle und Alkalichloratlösung Kohlensäure und Mellithsäure (eine Tatsache, die zur Gewinnung elektrischer Energie verwertbar ist). Auf diese Weise lassen sich mit dem Metall oder seinem Tetroxyd Alkohole zu Aldehyden und Säuren, Isoeugenol zu Vanillin, Korkpulver zu Korksäure und fette Öle zu Harzen oxydieren. Dementsprechend ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten der Substanz in der Bleicherei und Elektrolyse, da z. B. eine Platinelektrode in einem Elektrolyten von 1 Tl. Natriumbicarbonat, 0,5 Tl. Kochsalz. 5 Tl. Natriumchlorat und 100 Tl. Wasser beim Einleiten von Kohlensäure gegen die $^1/_{10}$n-Kalomelelektrode normal ein Potenzial von etwa 0,15 Volt mit sehr geringen Mengen von Osmium jedoch ein Potenzial von 0,26 Volt und weiter bis 0,36 Volt zeigt.

355. Platinmetallrückstand-(-abfall-)verarbeitung und -reinigung.

Über Verarbeitung der Platinrückstände, siehe **Th. Knösel, Ber. 1873, Nr. 15.**

Die Verarbeitung von Platinrückständen (Schmelzen mit Soda und Salpeter, Ausziehen mit Wasser, Lösen des Rückstandes in Königswasser, Fällung mit Schwefelwasserstoff, Entfernung des Kupfers und Bleies durch konzentrierte Schwefelsäure, Lösen des Rückstandes in Königswasser, Fällen mit Salmiak) bespricht **Guyard** in **Dingl. Journ. 169, 278.**

Zur Verarbeitung von Platinrückständen filtriert man zunächst sämtliche aufzuarbeitenden Lösungen, löst den Rückstand in Königswasser, filtriert, verjagt die Säuren durch Eindampfen, nimmt den Rückstand in heißem Wasser auf und fügt ihn dem ersten Filtrate bei. Ohne einzudampfen versetzt man nun die ganze Lösung mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure, gießt die farblose Flüssigkeit ab, kocht den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure auf, wäscht ihn durch fortwährendes Dekantieren mit heißem Wasser bis nahe zum Verschwinden der Chlorreaktion, filtriert durch einen Goochtiegel, löst den Platinmohr und stellt ihn auf eine bestimmte Lösung ein. **(A. Berthold, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 621.)**

Zur Gewinnung von Platin aus platinhaltigen Stoffen, z. B. aus dem Platinasbest der Schwefelsäureanhydridfabrikation, behandelt man das Material mit einem feuchten gasförmigen Gemenge von Chlor und Chlorwasserstoff, dampft die durch Auslaugen mit Wasser erhaltene Lösung mit Bariumchlorid, Salmiak oder Kaliumchlorid ein, erhitzt dann noch auf 105—110°, laugt die Masse mit Alkohol aus und erhält im Rückstand sämtliches Platin, aber kein Eisen in wasserlöslicher Form, extrahiert ihn mit kochendem Wasser und reduziert die Platinlösung wie üblich mit Natriumformiat. **(D. R. P. 193 475.)**

Zur Gewinnung von Platin aus Abfällen, Gekrätz, Glasstaub oder Sand behandelt man das Material trocken bei höherer Temperatur mit Chlor, dann mit chlorhaltigem Wasser und extrahiert mit diesem, wenn nötig unter Zusatz von Brom, Jod, Salpetersäure oder einem anderen Oxydationsmittel. Die Aufschließtemperatur im Chlorstrom muß mindestens 300° betragen, so daß sich die Chlorüre des Platins, Rhodiums und Iridiums bilden, von denen das letztere wohl wieder in Metall zerfällt, jedoch dann in einer Form vorliegt, die durch Chlorwasser bei Gegenwart eines Oxydationsmittels angreifbar ist. **(D. R. P. 297 767.)**

Die Reinigung des käuflichen Platins durch Zusammenschmelzen mit der sechsfachen Menge Blei, Behandlung der Legierung mit Salpetersäure und Aufarbeitung des die Platinmetalle enthaltenden Rückstandes mit Königswasser beschreibt **G. Matthey** in **Chem. News 1879, 175.**

Zur Wiedergewinnung des Platins aus Abfällen und verbrauchten Bädern empfiehlt **E. Duvillier, Dingl. Journ. 225, 210** die Abfälle, die z. B. etwa 100 g Kaliumplatinchlorid enthalten, zur Reduktion des Metalles mit einer Lösung von 50 g trockenem, ameisensaurem Natron und 50 ccm 50gräd. Natronlauge in 1 l Wasser zu kochen. Das ausgeschiedene Metall wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und kann dann wieder im Königswasser gelöst werden.

Nach **A. W. Blair, Chem.-Ztg. Rep. 1911, 217,** läßt man die alkoholischen, platinhaltigen Waschflüssigkeiten in geschlossenen Flaschen einige Wochen im direkten Sonnenlichte stehen, wobei sich das gesamte Platin als Platinschwarz an den Wänden und am Boden des Gefäßes absetzt, während die oben befindliche klare Flüssigkeit völlig platinfrei ist.

Über die Wiedergewinnung des Platins aus Bariumplatincyanürschirmen siehe die Angaben von **Hiltner, Chem.-Ztg. 1921, 435.**

Die Reindarstellung der seltenen Platinmetalle aus den Fabrikationsrückständen der Platin- und Iridiumerze durch Überführung des Osmiums, Rutheniums, Rhodiums und Palladiums in Doppelnitrite schildert **E. Leidie** in **Bull. de la Soc. Chim. 25—26, 9.**

Zur Gewinnung des Osmiums aus Rückständen erhitzt man sie im Wasserstoffstrom und kühlt den Tiegel sodann in sauerstofffreiem Kohlendioxydgas ab. Der mit Kohlenstoff verunreinigte Rückstand kann zwar nicht im Chlorstrom aufgeschlossen werden, dagegen gelingt es, ihn durch Verbrennen im Sauerstoff bei Rotglut nach **G. v. Knorre** und Reduzieren des entstandenen Osmiumtetroxydes mit einem Gemisch von Alkohol und ammoniakalischem Salmiak nach **C. Paal** und **C. Amberger** aufzuarbeiten. Schließlich dampft man das Gemisch zur Trockne, erhitzt den Rückstand vorsichtig im Wasserstoffstrom und läßt das fein verteilte Osmium in reiner Kohlensäure erkalten. **(A. Gutbier, Chem.-Ztg. 37, 857.)**

356. Platingefäße und ihre Behandlung. — Platinhalogenide.

Platin-Glühgefäße und -schmelztiegel sollen nur dann Verwendung finden, wenn andere Materialien wie Eisen, Nickel, Alundum oder Platinersatzstoffe nicht verwendet werden können. Aber auch dann muß beachtet werden, daß alkalische Erden, kaustische Alkalien, Cyanide, Nitrate und Schwefel in alkalischer Mischung, ferner auch Verbindungen des Bleies, Antimons, Arsens, Silbers, Zinns oder Wismuts Platin bei höherer Temperatur angreifen, ebenso wie die reduzierende Flamme, die z. B. beim Verglühen von Niederschlägen mit dem Filter oder bei der eintretenden Reduktion von Phosphaten entsteht, schädigend wirken. **(E. C. Müeser, Zentralbl. 1919, IV, 63.)**

Unter den Alkalien wirkt Ätzkali stärker als Ätznatron, besonders auf alte Platintiegel, ein, und zwar in um so höherem Maße, je mehr Iridium oder auch Kupfer in dem Platin enthalten ist. Am widerstandsfähigsten gegen die Alkalischmelze sind Gold-Palladiumlegierungen mit 70—73% Gold, doch sind auch diese Tiegel zum Aufschließen mancher Mineralien, z. B. Chromit mit Ätznatron und Superoxyd völlig unbrauchbar. Auch gegen Baryt, das übrigens weniger aggressiv wirkt als die Alkalien, sind Reinplatintiegel relativ beständig, während solche, die 5 bis 10% Iridium enthalten, zerstört werden. **(P. Nicolardot und Cl. Chatelot, Zentralbl. 1919, II, 755.)**

Für Kali- oder Salpeterschmelzen eignen sich Platintiegel mit einem dünnen Goldüberzuge. Zu ihrer Herstellung wird auf dickes Platinblech die erforderliche Menge Gold aufgeschmolzen, ersteres dann ausgewalzt und zu Tiegeln und Schalen verarbeitet. **(Dingl. Journ. 219, 183.)**

Um das Festhaften erkalteter Schmelzen an der Innenfläche von Platintiegeln zu verhindern, sorgt man dafür, daß die Oberfläche des Platintiegels durch Reiben mit feuchtem und dann mit trockenem Seesand die Rauheit verliert und lebhaften metallischen Glanz annimmt. Aus solchen Tiegeln lassen sich die Schmelzen durch einfaches Klopfen leicht entfernen. **(C. Bender, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1025.)**

Zur Reinigung von Platintiegeln schmilzt man im Tiegel das trockene Doppelsalz von Chlormagnesium-Chlorammonium etwa 1 Stunde lang bei Eisenschmelzhitze. Hierdurch wird nicht nur alles Eisen entfernt, sondern es werden auch die durch Gasflammen oder Aufschließen von Silicaten angegriffenen Stellen vollkommen wiederhergestellt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 758.)**

Zur Ausbesserung von Platintiegeln kann man sich der von **Horsch** angegebenen Methode zur raschen Reduktion von Kaliumchloroplatinat bedienen. Man erhitzt den mit 80proz. Sprit völlig ausgewaschenen Niederschlag noch feucht, vom Filter befreit, mit 2—3 ccm Alkohol verrührt, im Tiegel 25 Minuten im lebhaft siedenden Wasserbade, setzt noch einige Tropfen Alkohol hinzu, digeriert noch einige Zeit, trocknet den nunmehr gebildeten schwarzen Belag mit dem Tiegel und glüht stark, bis der Niederschlag das Aussehen des Tiegels angenommen hat. Die

genannte Kaliumchloroplatinatlösung darf höchstens 0,3% Kaliumplatinchlorid enthalten, da die Reduktion sonst zu langsam verläuft und schlecht haftende Überzüge entstehen. **(Zentralbl. 1919, I, 811.)**

Zur Darstellung von Platinchlorid und Platinschwarz aus Platinblech und Platinabfällen schmilzt man sie nach **R. Böttger** mit der dreifachen Bleimenge bis zur Lösung. Der spröde Regulus wird im eisernen Mörser zu einem Pulver zerstoßen, mit Salpetersäure digeriert, gut ausgewaschen und der Rückstand in Königswasser aufgelöst, was leicht, schnell und mit wenig Säure erreicht werden kann; die noch Chlorblei enthaltende Lösung wird vorsichtig abgedampft, der Rückstand aufgelöst und filtriert, das Filtrat mit einem Überschuß von kohlensaurem Natron in der Kälte versetzt und durch nochmalige Filtration das kohlensaure Blei abgetrennt; das Filtrat, Natrium-Platinchlorid enthaltend, kann als solches statt Chlorplatinlösung als Reagens angewandt werden, oder man versetzt die Lösung mit einem großen Überschuß von kohlensaurem Natron, fügt Stärkezucker hinzu und kocht das Ganze unter Umrühren, bis die Flüssigkeit eine samtschwarze Farbe angenommen hat; hierauf übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt noch einige Zeit und süßt das gesammelte Platinschwarz mit Wasser völlig aus. **(Polyt. Notizbl. 1863, 309.)**

Zur schnellen Überführung von Platinschnitzeln in Platinchlorwasserstoffsäure verschmilzt man das Platin mit der 15fachen Menge Zink unter einer Boraxdecke, steigert nach 10 Minuten ruhigen Schmelzens die Temperatur bis zum Siedepunkt des Zinks und dem Auftreten brennender Zinkdämpfe, läßt erkalten, entfernt die Decke und löst das Zink in verdünnter Salzsäure, wobei das Platin als sehr feines schwarzes Pulver zurückbleibt und durch Dekantieren gut ausgewaschen wird. Man löst es nun in wenig Königswasser, dampft die schnell gebildete Lösung zur Trockne, nimmt mit sehr verdünnter Salzsäure auf, fällt das Platin mit metallischem Zink oder mit Schwefelwasserstoff oder mit Salmiak und reduziert das Sulfid bzw. den Platinsalmiak durch Glühen zum Metall, nimmt dieses abermals mit verdünnter heißer Salzsäure auf, um es zinkfrei zu waschen, und löst schließlich in Königswasser, um zur Trockne zu dampfen, den Rückstand noch einmal mit Salzsäure einzudampfen, in Wasser lösen, zu filtrieren und auf die gewünschte Stärke einzustellen. **(J. und A. Tingle,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 401.)**

Über die Herstellung von Kaliumplatinchlorür für photographische Zwecke siehe die Arbeit von **M. Gröger** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 153.** Die beste Ausbeute mit 70—76% der theoretischen ergibt folgende Methode: Man schüttelt eine 8proz., wässerige, kalte Lösung von krystallisiertem Kupferchlorid mit 1,4% Zinkstaub, fügt dann zu dem entstandenen Niederschlag von Kupferchlorür 10% Kaliumplatinchlorid und 5% Zinkoxyd zu, schüttelt, bis die gelben Körnchen des Platinsalzes verschwunden sind, filtriert, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, säuert Filtrat und Waschwässer mit einigen Tropfen Salzsäure an, dampft im Wasserbade bis zur eben eintretenden Bildung einer Krystallhaut ein, läßt erkalten und wiederholt nach Filtration der ausgeschiedenen Krystalle den Eindampfprozeß. Aus der zweiten Mutterlauge wird nach abermaliger Abscheidung der Krystalle durch Zinkstaub Platinschwarz ausgefällt. Man wäscht das erhaltene Kaliumplatinchlorür zur Entfernung des Zinkchlorides mit etwas salzsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol, läßt bei gewöhnlicher Temperatur im Dunklen trocknen, löst aus der Krystallmasse mit der fünffachen Wassermenge das Chlorür heraus, filtriert vom unveränderten Chlorid und läßt im Filtrat das chemisch reine Platinchlorür auskrystallisieren.

Edelmetallegierungen(-ersatz) und Edelmetalloberflächenbehandlung.

357. Silber-Kupfer mit Zusätzen. Silbermünzen (reinigen).

Sämtliche Metallegierungen, die Edelmetalle enthalten, sind in die folgenden Kapitel eingereiht, auch dann, wenn das Edelmetall gegenüber den anderen Legierungsbestandteilen der Menge nach zurücktritt. Es sollen dadurch die Legierungskapitel der anderen Metalle entlastet und die weniger häufigen edelmetallhaltigen Kompositionen übersichtlich vereinigt werden.

Silberlegierungen. Silber wird fast nie rein verarbeitet, da es dafür zu weich ist, sich also sehr schnell abnützen würde. Man legiert Silber mit Kupfer, um dadurch Härte und Festigkeit zu steigern, die Schmelztemperatur herabzusetzen und um die Komposition zu verbilligen. Die Härte der Silber-Kupferlegierungen beträgt z. B. (in Brinellgraden für P = 200 bzw. 500 kg) für die Cu : Ag-Verhältnisse:

0	Cu : 100	Ag	. . . .	24,8	(25,5)
2,4	„ : 97,6	„	. . . .	33,9	(38,2)
6,14	„ : 93,86	„	. . . .	50,0	(58,5)
16,42	„ : 83,58	„	. . . .	—	(59,0)

Außer der Härte wird durch den Kupferzusatz auch die Festigkeit erhöht, die Legierungen haben guten Klang, sind leicht walz- und hämmerbar und können zu Draht gezogen werden. Hergestellt werden Silber-Kupferlegierungen durch Zusammenschmelzen der Metalle unter einer Holzkohlendecke, dabei wird das Spratzen des Silbers durch das Kupfer vermindert, ganz beseitigt wird es durch einen Zinkzusatz von 0,5—1%, der von Vorteil ist vor allem, wenn die Legierung zum Gießen verwendet werden soll.

Silber, das auch nur 0,002% Phosphor enthält, ist gelb gefärbt und zeigt im geschmolzenen Zustande keine Neigung zum Spratzen, doch ist der Phosphor nur schwierig wieder entfernbar. **(Warren, Chem. News 56, 113.)**

Nach **Levol** sind alle Legierungen zwischen Silber und Kupfer Gemische der völlig homogenen Legierung aus 718,93 Tl. Silber und 281,07 Tl. Kupfer entweder mit Silber- oder mit Kupferüberschuß. Eine Münzlegierung aus 719 Tausendteilen Silber und 281 Tausendteilen Kupfer liefert demzufolge beim Erkalten, nach allen Richtungen hin, völlig homogene Gußstücke. Bei solchen Legierungen tritt im Erstarrungsmoment ein sehr merkliches Aussaigern ein, und zwar in der Weise, daß in der Peripherie der Gußstücke eine ärmere, dagegen im Zentrum eine silberreichere Legierung sich vorfindet; dieselben Verschiedenheiten finden sich nicht allein bei Barren, sondern auch bei den Münzen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1851, 56.)** Nach **Dingl. Journ. 167, 288** zeigen übrigens auch die Legierungen von 92,5 Tl. Silber und 7,5 Tl. Kupfer geringe Neigung zum Saigern.

Reines Silber und seine nur $1/_6$% Kupfer enthaltende Kupferlegierung löst sich in Schwefelsäure erst bei einer Konzentration von 60° Bé an, wenn sie völlig rein ist, unreine Schwefelsäure löst das Silber auch in verdünnter Lösung heraus. Für seine Scheidung vom Golde nimmt man am besten eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, zu seiner Abtrennung aus einer Silber-Kupferlegierung darf jedoch nur verdünnte reine Schwefelsäure angewandt werden. **(E. Pannain,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2387.)**

Über Münztechnik, das Schmelzen der Metalle, das Strecken und Schneiden der Bleche, das Justieren, Rändeln, Beizen und Prägen der Münzen siehe die Angaben von **H. Danert** in **Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. 1880 ab Nr. 6.** Nach deutschem Reichsgesetz müssen alle Silberwaren einen Stempel tragen, der den Silbergehalt nach Tausendstelteilen angibt. Der niedrigste Silbergehalt ist dabei — meist für Tafelgerät — 800/1000, Schmucksachen und Münzen haben meist höheren Silbergehalt. Silbermünzen haben einen Gehalt von

$^{925}/_{1000}$ in England, Kanada,
$^{900}/_{1000}$ „ Deutschland, Vereinigte Staaten,
$^{900}/_{1000}$ „ Frankreich, Italien, Schweiz, Spanien usw.,
$^{868\,056}/_{1000}$ „ Rußland.

Als Teil eines umfassenden Berichtes über die Tätigkeit des chem. Laboratoriums und Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart im Jahre 1911 veröffentlichen **Bujard** und **Metzger** in **Pharm. Zentrh. 1912, 540** interessante analytische Daten über die Zusammensetzung zahlreicher gefälschter deutscher Nickel- und Silbermünzen. Außer den tabellarisch angeordneten Versuchsergebnissen sind zum Vergleich auch Angaben über die Zusammensetzung und das spez. Gewicht der echten Münzen gemacht.

Das Sterlingssilber wird nach **A. P. 1 075 642** wesentlich härter, wenn man 900—925 Tl. Silber und 100—75 Tl. Kupfer verarbeitet, dem man vorher Bor einverleibt hat.

Zur Entfernung unerwünschter Oxydschichten auf Kupfer-Silberlegierungen eignen sich: warme, verdünnte Ameisensäure, eine Lösung von Ammoniumsulfit und etwas Kupfersulfit in Ammoniak, eine Mischung von Ammoniumformiat und Ammoniak oder mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchteter Zinkstaub. Auch schwach salzsaure Salmiaklösung allein oder im Gemenge mit Zinnchlorid dient zur Reinigung von Kupfer und seinen Legierungen. **(Chem.-Ztg. 1922, 571.)**

Als Legierung für Silbermünzen eignet sich eine Schmelze von 385 Tl. Silber, 93 Tl. Kupfer und 72 Tl. Zink, statt der gewöhnlichen aus Silber und Kupfer bestehenden Komposition. Die neue Legierung ist so weiß wie die ältere, dunkelt langsamer und hat denselben Klang und Glanz. **(D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 17.)**

Nach **Ö. P.-Anmeldung 5547/07** wird eine für viele Zwecke verwendbare silberhaltige Legierung erhalten aus 1000 Tl. Kupfer, 433,33 Tl. Zink und 566,67 Tl. Silber.

Die Eigenschaften und der Wert dieser Silberlegierungen, deren Kupfergehalt teilweise durch Zink ersetzt ist, sind von **C. Stölzel** in **Ber. d. Gewerbever. i. Nürnb. 1866, 28,** näher beschrieben.

Um Silbermünzen härter, haltbarer, schwerer verfälschbar zu machen und ihnen magnetische Eigenschaften zu erteilen, so daß sie leicht erkennbar werden, empfiehlt **E. Panna** in **Chem. Zentr.-Bl. 1908, II, 29,** Legierungen von Silber mit Nickel, Kobalt oder Mangan zu verwenden. Doch ist es nötig, um eine leichte Legierbarkeit des Silbers mit diesen Metallen zu erzielen, ein drittes Metall zuzusetzen, und zwar eignet sich in erster Linie Kupfer. Das Silber wird dem geschmolzenen Gemenge der unedlen Metalle zuletzt beigegeben.

Die sog. „Drittel-Silberlegierung" besteht nach **Cl. Winkler, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1869, 115** aus 59,06 Tl. Kupfer, 27,56 Tl. Silber, 9,57 Tl. Zink, 3,42 Tl. Nickel und ähnelt im Aussehen und in den Eigenschaften vollständig dem reinen Silber, doch zeigt ihr feinkörniger Bruch eine lichtgelbe Farbe mit einem Stich ins Rötliche.

Nach **Dingl. Journ. 134, 215** ist eine Legierung von 20 Tl. Silber, 25—31 Tl. Nickel und dem Rest (auf 100) Kupfer geeignet, das Silber in jeder Hinsicht zu ersetzen.

Die Silberlegierungen von **de Ruolz** und **de Fontenay** enthielten je nach dem Verwendungszweck 20—40% Silber, 20—35% Nickel und 30—55% Kupfer (Walz- und Ziehlegierungen) und weiter noch 10—16% Zink für Guß- und Juwelierarbeiten. Zu ihrer Herstellung werden 31—49 Tl.

Kupfer und 21—49 Tl. Nickel geschmolzen, worauf man 20—30 Tl. Silber hinzusetzt; als Fluß dient ein Gemenge von Borax und Holzkohlenpulver. Zum Guß werden der Legierung einige Tausendteile Phosphor hinzugesetzt, entweder als calcinierter phosphorsaurer Kalk oder als Phosphorkupfer. Letzteres wird durch 10 Stunden langes Glühen eines Gemenges von 8 Tl. Kupfer mit dem erwähnten Gemenge von Kohle und saurem phosphorsaurem Kalk gewonnen. Das erhaltene Phosphorkupfer wird nochmals umgeschmolzen und granuliert. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 619.)** Vgl. **Zentralbl. 1863, Nr. 21.**

Eine dem 14lötigen Silber in allen Eigenschaften ähnliche Nickellegierung besteht aus 20 bis 30% Silber, 30% Nickel und 50% Kupfer. **(Pharm. Zentrh. 1860, Nr. 39.)**

Schibuischi ist eine dem Kunstgewerbe dienende japanische Kupfer-Silberlegierung, die 30—40% Silber enthält und meist graugrün gefärbt wird.

Eine dehnbare, geschmeidige Juwelierlegierung enthält 50—98% Silber, 5—1,5% Kupfer und 45—0,5% Cadmium.

Nach **Skalweit, Chem.-Ztg. 1879, 271** besteht die unter dem Namen „Lametta" bekannte Metallkomposition, die bei uns als Christbaumschmuck, in China zur Anfertigung von Gewändern verwendet wird, aus 98,93% Kupfer und 1,07% Silber. Die Legierung wurde früher so hergestellt, daß man dicke Kupferstangen mit dem 10. Teile ihres Gewichtes an Silber in Bandform umkleidete und die Drähte dann bis zu der gewünschten Feinheit auszog.

358. Legierungen des Silbers mit anderen Metallen.

Die sehr spröden, leicht zerstäubbaren Silber-, Nickel- oder Silber-Manganlegierungen werden sehr leicht schmiedbar und polierbar und erlangen magnetische Eigenschaften, wenn man sie mit einem dritten Metall (Cu, Zn, Sn, Cd, Al) legiert. **(E. Pannain,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1422.)**

Über Legierungen von Mangan mit Silber siehe **G. Arrivant, Z. f. anorg. Chem. 88, 193.**

Eine leicht polierbare, außerordentlich harte, besonders für Uhrmacherarbeiten geeignete Silberlegierung besteht nach **H. Schwarz, Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 490,** aus 10 Tl. reinem Silber, 35 Tl. Eisen, 20 Tl. Kobalt und 5 Tl. Nickel. Sie ist, je nach der Abkühlung, entweder glashart oder federhart, nimmt eine vorzügliche Politur an und leidet nicht an der feuchten Luft.

Die Härte einer Silber-Zinklegierung erreicht zwischen 47,6 und 60% Zink ein Maximum, doch werden die Legierungen dann zugleich spröde und lassen sich kaum mehr zersägen. Die Verbindung Ag_2Zn_3 (40—50% Zink) zeigt an der Bruchfläche infolge oberflächlicher Oxydation eine rosige Färbung. Über die Herstellung dieser Legierung nach den verschiedensten Mischungsverhältnissen berichtet **G. J. Petrenko** in **Z. f. anorg. Chem. 1906, 347.**

Sehr genaue Arbeiten über Silberzinklegierungen veröffentlichte **E. Péligot** vor 40 Jahren. Ein Referat der interessanten Arbeit findet sich im **Journ. f. prakt. Chem. 98, 62.**

Zur Herstellung dehnbarer, stets weißbleibender und leicht schmelzbarer Legierungen von Silber und Zink schmilzt man nach einem Referat in **Edelmet.-Ind. 1912, 285** 1 Tl. Silber, wirft 2 Tl. in Papier gewickeltes Zink in die hoch erhitzte Schmelze, rührt mit einem Eisenstabe schnell um und gießt sofort. Es muß stets etwas mehr Zink genommen werden, da sich ein Teil während des Eintragens verflüchtigt.

Eine nicht oxydierbare Legierung, die sich zum Überziehen anderer Metalle eignet, besteht nach **E. P. 3394/1880** aus 80 Tl. Zinn, 18 Tl. Blei und 2 Tl. Silber.

Eine zum Ausbessern von vorher zu verkupfernden Gußstückbrüchen geeignete Legierung enthält nach **E. P. 171 607** 8,25% Kupfer, 42% Blei, 36,75% Zinn, 6% Silber, 5% Ferrovanadin und je 1% Nickel und Antimon.

Die Legierungen des Silbers mit Magnesium werden mit steigendem Magnesiumgehalt immer härter und spröder, zerfallen an der Luft zu einem schwarzen Pulver und zersetzen das Wasser leichter als das reine Metall. Mit zunehmendem Magnesiumgehalt verliert überdies das Silber seine Schmiedbarkeit und wird gelb. **(S. F. Zemczuznyi, Z. f. anorg. Chem. 1906, 400.)**

Aluminium hat nach **D. R. P. 132 612** die Eigenschaft, ohne an Volumen zu gewinnen, bis zu 5% Silber aufnehmen zu können, wobei es dichter wird. Der Nachteil der zugleich zunehmenden Sprödigkeit wird vermieden, wenn man die fertige Silberaluminiumlegierung auf 500—600° abkühlt und Magnesium, das, um es vor der Verbrennung zu schützen in ein Aluminiumblech eingepackt ist, in die Schmelze eintaucht. Die so behandelte Aluminium-Silber-Magnesiumlegierung ist dann für alle Zwecke gut geeignet. — Vgl. auch **[450].**

Eine zur Herstellung von Uhrfedern besonders geeignete leichte Aluminiumlegierung, die nicht rostet, nicht magnetisch, dagegen sehr elastisch und hart ist, stellt man nach **Lange, D. Ind.-Ztg. 1873, 488** her aus 100 Tl. Aluminium und 5 Tl. Silber oder aus 90 Tl. Kupfer und 5 Tl. Aluminium.

Nach **D. R. P. 280 095** wird eine zähe, harte, feste und auch zugleich leichte Legierung erhalten durch Schmelzen von 5—10% Silber, 5—15% eines Metalles der Eisengruppe z. B. Kobalt, Chrom, Nickel oder Mangan und 80—90% Aluminium.

Eine weniger leicht als Silber anlaufende Legierung, die längere Zeit Glanz behält, besteht aus 75 Tl. Silber und 75 Tl. Cadmium. **(Proctor, Zentralbl. 1920, IV. 14.)**

Zur Gewinnung einer 5—6% Bor enthaltenden Silberlegierung erhitzt man eine Mischung von völlig trockenem Borsäureanhydrid, gefälltem Silber und Magnesiumpulver im eisernen,

mit Holzkohlenpulver ausgefütterten, gut verschraubbaren Tiegel auf Weißglut. Der erhaltene Regulus zeigt gelbe, einer Gold-Silberlegierung ähnliche Farbe, ist schwer löslich in Salpetersäure und besonders widerstandsfähig gegen Schwefeldampf. **(H. N. Warren, Chem. News 61, 231.)**

Um chemisch reines Silberamalgam zu erhalten, mischt man eine Lösung von 1 Tl. salpetersaurem Silber in 2—3 Tl. destilliertem Wasser mit 4 Tl. Quecksilber. Das Amalgam scheidet sich aus und salpetersaures Quecksilberoxydul mit den das Silber begleitenden Metallen bleibt in Lösung. Diese Lösung wird von dem Amalgam abgegossen, das letztere mit destilliertem Wasser gewaschen und durch gelindes Erwärmen von der anhaftenden Feuchtigkeit befreit. **(Dingl. Journ. 158, 75.)**

359. Silberähnliche Legierungen.

Eine dem Silber in der Farbe ähnliche Legierung wird durch Zusammenschmelzen von 4 Tl. Nickel, 5 Tl. Kupfer und je 1 Tl. Blei, Zink, Eisen und Antimon erhalten. Die erhaltene Legierung läßt sich zu Blech walzen, hämmern, ist sehr hart und gut polierbar. Soll die Legierung zu Gußgegenständen verwendet werden, so ist der Zinkzusatz zu vergrößern, wodurch die Legierung leichtflüssiger und in der Farbe dem Silber noch ähnlicher wird. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 761.)**

Eine Metallegierung, die dem Silber ähnlicher sein soll, als irgendeine andere Komposition, sowohl in bezug auf Farbe, spezifisches Gewicht, wie auf Klang und Dehnbarkeit, besteht aus 71 Tl. Kupfer, 16,50 Tl. Nickel, 1,75 Tl. Kobalt, 2,50 Tl. Zinn, 1,25 Tl. Eisen und 7 Tl. Zink, unter ev. Zusatz von $1^1/_2$% Aluminium. Die Herstellung der Legierung (auf recht ungewöhnlichem Wege) ist in **D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 18** beschrieben.

Eine nur als Überzugsmetall verwendbare, harte, silberähnliche Legierung wird nach **Warne, Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1590** erhalten durch Zusammenschmelzen von 100 Tl. Zinn, 3 Tl. Kobalt und je 7 Tl. Nickel und Wismut. Die Legierung wird mit dem zu überziehenden Metall durch Walzendruck vereinigt.

Silberähnliche Legierungen erhält man nach **Parkes, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 176** aus 25% Mangan, 55% Kupfer und 20% Zink oder aus 5% Eisen, 20% Mangan, 6,5% Nickel, 57% Kupfer und 11,5% Zink. Eine andere silberähnliche Legierung, die dem Silber in allen Eigenschaften, sogar im spez. Gewicht gleicht, erhält man nach **J. Keene, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 167** aus 75 Tl. Kupfer, 16 Nickel, 2,75 Zinn, 2,25 Zink, 2,0 Kobalt, 1,5 Eisen und 0,5 Aluminium.

Eine silberähnliche Legierung, die politurfähig, fest und dehnbar ist, sich leicht versilbern läßt und den Glanz des Platins besitzt, erhielt **G. Toucas, Dingl. Journ. 148, 157** aus je 1 Tl. Zink, Blei, Zinn, Eisen und Antimon, 4 Tl. Nickel und 5 Tl. Kupfer.

Eine dem Aussehen nach silberähnliche Legierung erhielt **Trabuk, Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1582,** aus 875 Tl. Zinn, 55 Tl. Nickel, 50 Tl. Antimon und 20 Tl. Wismut.

Eine silberähnliche Legierung soll nach **Tournu-Léonard, Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1301,** auch entstehen, wenn man 200 g geschmolzenes Zinn langsam mit 64 g Glockenmetall versetzt und die Schmelze mit weiteren 300 g Zinn verschmilzt. Die Masse soll hart genug sein, um zur Herstellung von Schmucksachen dienen zu können.

Nach **Pirsch-Baudoin, D. Ind.-Ztg. 1874, 38** erhält man eine silberähnliche Legierung durch Verschmelzen von 16,5 Tl. Nickel, 71 Tl. Kupfer und 7 Tl. Zink mit 1,75 Tl. Kobalt, 2,5 Tl. Zinn und 1,25 Tl. Eisen. Das Zink verflüchtigt sich allerdings während des Schmelzens zum größten Teil.

Eine durch Schwefelwasserstoff unangreifbare, silberähnliche Legierung erhält man durch Zusammenschmelzen von 65 Tl. Eisen, 4 Tl. Wolfram, 23 Tl. Nickel und je 5 Tl. Aluminium und Kupfer; zur Vermeidung der Oxydation wird unter einer Natriumdecke geschmolzen. **(Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 397.)**

Eine silberähnliche, neusilberartige Legierung, das „Neogen", erhält man nach **Sauvage, Dingl. Journ. 215, 377,** aus 58% Kupfer, 27 Zink, 12 Nickel, 2 Zinn und je 0,5 Aluminium und Wismut.

„Arguzoid" eine für verschiedene Kunstgegenstände als Silberersatz verwendete altsilberähnliche Legierung, die dichte Güsse gibt, die Dehnbarkeit des Messings besitzt und überhaupt leicht verarbeitbar ist, besteht nach **H. Jüptner, Wochenschr. d. österr. Ing. u. Arch.-Ver. 1882, 161** aus 55,780 Tl. Kupfer, 23,198 Tl. Zink, 13,406 Tl. Nickel, 4,035 Tl. Zinn und 3,544 Tl. Blei.

In den silberähnlichen Legierungen, die aus Britanniametall oder aus einer anderen Zinnantimonlegierung (89 Zinn, 1 Kupfer, 8 Antimon, 2 Wismut) hergestellt werden können, hat das Antimon den Zweck, die Legierung leicht schmelzbar zu machen und ihr eine größere Härte zu verleihen. Diese Legierungen zeichnen sich weiter durch eine silberweiße Farbe aus und werden von den in Nahrungsmitteln enthaltenen Säuren wenig angegriffen. Eine silberartige Legierung, die säurebeständig ist, bei 100° ihren Glanz nicht verliert, sich an der Luft nicht oxydiert und zu Blechen oder Drähten gewalzt werden kann, wird nach **D. R. P. 123 919** hergestellt durch schichtenweises Einlegen von 600 Tl. Nickel, 200 Tl. Kupfer, 400 Tl. Zink, 10 Tl. Magnesiumpulver, 30 Tl. Cadmium, 2 Tl. Zinkasche und 1 Tl. Aluminium in einen Tiegel, den man nach Hinzufügung von Salmiak bis zum Schmelzen der einzelnen Bestandteile erhitzt.

Zur Herstellung einer leicht verarbeitbaren, silberähnlichen Legierung, verschmilzt man nach **Parkes, Dingl. Journ. 219, 468** 50 Tl. Kupferoxyd, 35 Tl. Mangansuperoxyd, 15 Tl. Kohlenstoff, $2^1/_2$—10 Tl. Teer oder Gummi und 10—15% Zink zu einer Kupfermanganlegierung, der man für

etwa 60 Tl. 5—10 Tl. Nickel, 10—20 Tl. Kupfer und 20—10 Tl. Zink zufügt. Eine ähnliche Legierung wird erhalten durch Schmelzen dieses Kupfermangans mit 20—35% Zink.

Die silberähnliche Legierung Minargent bestand aus 1000 Tl. Kupfer, 700 Tl. Nickel, 50 Tl. Antimon und 10 Tl. Aluminium. Es wurde ihr nachgerühmt, daß sie dauerhafter und glänzender wäre als Silber. Die Herstellung der Legierung ist in **D. Ind.-Ztg. 1868. Nr. 34** beschrieben.

Über die Verwendung von Cadmiumüberzügen als Silberimitation siehe **Metall u. Erz 1918, 15.**

360. Goldhaltige Legierungen allgemein. Gold mit Zink, Cadmium, Magnesium, Aluminium.

Da reines Gold zur Verarbeitung zu weich ist, wird es meist mit anderen Metallen, vorwiegend Kupfer, legiert, wodurch Festigkeit und Härte erhöht werden und gleichzeitig der Preis des Materials herabgesetzt wird. Bei Gold-Kupferlegierungen erreicht die Härte bei 24,4% Kupfer ein Maximum. Die Farbe ist, je nach dem Goldgehalt, rot bis hochgelb. Verwendet werden die Gold-Kupferlegierungen hauptsächlich zu Münzen, die in Deutschland, Frankreich, Spanien, Rußland, Italien, den Vereinigten Staaten usw. einen Goldgehalt von $^{900}/_{1000}$, in Portugal, England usw. von $^{916,66}/_{1000}$, in Mexiko von $^{875}/_{1000}$ haben. Zu Schmuckstücken usw. sind Gold-Kupferlegierungen mit Goldgehalt von $^{333}/_{1000}$, $^{583}/_{1000}$ und $^{750}/_{1000}$ üblich, der Feingehalt wird auf dem Gegenstand durch Stempel angegeben. Zu Schmuckgegenständen werden oft auch Gold-Silberlegierungen verwendet, die einen helleren Farbton haben. Um die Farbe abstufen zu können, wird dann oft noch Kupfer zu der Gold-Silberlegierung zugesetzt, oder um grüne Farbtöne zu erzeugen auch Cadmium, für graublaue Eisen. Verschiedene Gold-Silber-Kupferlegierungen zeigen, je nach der Zusammensetzung, folgende Farben:

	grün	rot	rosa	gelb	weiß
Gold	750	750	750	750	750
Silber	250		200	125	150
Kupfer		250	50	125	100

Hergestellt werden die Goldlegierungen in der Weise, daß man das Gold im Graphittiegel einschmilzt und dann die anderen Metalle nach und nach zusetzt. Letztere müssen sehr rein sein, da auch kleinste Mengen der Verunreinigungen, etwa 0,019% Blei, Antimon, Wismut oder Arsen, das Gold krystallinisch und spröde machen. Es genügen 0,025% Blei, um die Zähigkeit des Goldes um 66% herabzusetzen und 0,05% machen das Edelmetall ebenso brüchig, als wenn es 1% Blei enthielte. Dieser oft nicht 0,1% erreichende Gehalt an verschiedenen Metallen, namentlich Blei, war die Ursache davon, daß 1872 in England 46 000 Zollpfund derartig fehlerhaften Goldes als ungeeignet zur Münzprägung zurückgewiesen wurden; auch die Bank von Frankreich besaß für 25 000 000 Franks solcher Münzen, die erst nach dem Umschmelzen im Chlorstrom verwendbares Gold ergaben. **(C. Ernst, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1887, 258.)**

Auch bei der galvanischen Vergoldung werden meist Legierungen niedergeschlagen, indem man dem Goldbad etwas Kupfercyankalium oder Silbernitrat zusetzt.

Gold-Zinklegierungen lassen sich nur in der Weise herstellen, daß man Golddraht langsam in in einer Kohlensäureatmosphäre geschmolzenes Zink einführt, und auf diese Weise die Reaktionswärme zwischen beiden Metallen soweit mildert, daß kein Zink abbrennt und metallische Reguli entstehen, deren Zusammensetzung den gewogenen Mengen entspricht. Man erhält so Legierungen, die bei einem Zinkgehalt von 12% weniger zäh, jedoch ebenso hart sind wie reines Gold, während bei 12—16% Zink die Zähigkeit größer wird und von 16—31% Zinkgehalt körnige Kompositionen mit glasigem Bruch entstehen, die die rötliche Färbung der Verbindung AuZn zeigen. Über 31% Zinkgehalt werden die Legierungen hart und spröde und mit 35% Zink resultiert eine glasartige, spröde Verbindung, die Gußstahl ritzt. Legierungen von 35—61% Zink sind silberweiß und sehr politurfähig, mit noch weiter steigendem Zinkgehalt nehmen Härte und Sprödigkeit ab und der Bruch wird feinkörnig. **(R. Vogel, Z. f. anorg. Chem. 1906, 319.)**

Die Goldfedern für Füllfederhalter gewinnt man aus einer Legierung von 588 Tl. Gold, 147 Tl. Feinsilber, 228 Tl. reinstem Kupfer und 37 Tl. Zink, das man den übrigen geschmolzenen Metallen zuletzt zufügt. **(Brass World 1906, 83.)**

Nach **R. Vogel** erreichen Gold-Cadmiumlegierungen mit einem Cadmiumgehalt von 18—30 und dann wieder von 41—63% Cadmium, das heißt in den beiden Mischungslücken, die größte Härte 4, während bei einem Gehalt von 30—50% Cadmium die Härte annähernd gleich 3 bleibt. Die mit 51—63% Cadmium sehr spröden Legierungen zeigen krystallinischen bis muscheligen Bruch, sind silberweiß und gut polierbar. **(Z. f. anorg. Chem. 1906, 333.)**

Nach **C. D. Abel, Dingl. Journ. 167, 288** eignen sich die Legierungen von Gold und Silber mit Cadmium z. B. 750 : 166 : 84 oder auch eine Legierung von 746 Gold, 114 Silber, 97 Kupfer und 43 Cadmium besonders für Juwelierarbeiten. Die Legierungen lassen sich auch zu Draht ziehen und sind ferner als Plattierungsmetalle verwendbar. Man schmilzt die Metalle in einem mit Kohlenstaub gefütterten Tiegel und schmilzt dann nochmals in einem Graphittiegel mit Holzkohle oder Harzpulver und Borax zusammen.

Nach **Zeitschr. f. anorg. Chem. 1909, 169** bildet Gold mit 50 bzw. 66,66 bzw. 75% Magnesium 3 wohldefinierte Verbindungen und Teilsysteme mit den entsprechenden zwischenliegenden Zahlen. Bis zu 18% Magnesium ist die Farbe der Legierungen gelblich, darüber hinaus silbergrau. Produkte mit 30 und 66% Magnesium sind spröde, haben die Härte 5 und zeigen glasigen Bruch; je mehr Gold sie enthalten, desto dehnbarer sind sie, während die Härte bis zu den reinen Komponenten hin abnimmt.

In Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1900, 194 beschreiben **C. P. Heycock** und **F. H. Neville** eine Anzahl von Aluminiumgoldlegierungen. Die Verbindungen Au_4Al, Au_5Al_2, Au_2Al, Au Al sind rein weiß. Die Legierung aus 1 Mol. Gold und 2 Mol. Aluminium ist purpurrot.

1 Tl. Aluminium und 99 Tl. Gold liefern eine harte, dehnbare Legierung, in Farbe dem grünem Golde ähnlich; eine Legierung aus 10 Tl. Aluminium und 90 Tl. Gold ist farblos, krystallinisch, spröde. Ueberhaupt werden Legierungen durch einen vermehrten Aluminiumzusatz härter und an Farbe heller. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1031.)**

Zur Herstellung von Schmucksachen eignet sich nach **D. R. P. 47 380** eine Legierung von 978 Tl. reinem Kupfer, 2 Tl. reinem Gold und 20 Tl. Aluminium. Man schmilzt Kupfer und Gold, setzt das Aluminium zu, hält $^1/_2$ Stunde Schmelztemperatur und gießt dann in Barren. Zur Änderung der Legierungsfarbe wählt man entsprechend andere Verhältnisse.

Auch die Legierung von 90—100 Tl. Kupfer, 5—7,5 Tl. Aluminium und 2,5 Tl. Gold sieht dem reinen Golde täuschend ähnlich. **(N. Erf. 1863, Nr. 34.)**

361. Gold mit anderen Metallen. — Goldähnliche Legierungen.

„Nürnberger Gold" ist eine billige Legierung aus 89% Cu, 5,5% Au und 5,5 % Ag. Shakdo oder Schakudo ist eine japanische Legierung aus Au und Cu mit 1—10% Gold, die mit einer Beize aus Kupfervitriol, Grünspan und Alaun graugrün gefärbt wird.

Als Material für äußerst feine Widerstandsdrähte eignet sich nach **F. Weimer** eine Legierung von 60% Gold und 40% Palladium. **(Zentralbl. 1920, II, 689.)**

Zur Herstellung einer weißen Goldlegierung ersetzt man die sonst üblichen Zusätze an Platin oder Palladium ganz oder zum Teil durch Nickel, Kobalt oder Eisen in der Weise, daß sich der Zusatz zum Gold auf 70—94 Atomprozent Nickel, 4—30 Atomprozent Kupfer und nur 0,5—20 Atomprozent der genannten Edelmetalle zusammensetzt. Die so erhaltenen Goldlegierungen zeichnen sich durch Billigkeit und genügende Zähigkeit aus, während Gold-Nickellegierungen ohne Edelmetalle spröde sind. Geht man statt von reinem Golde von Kupfergoldlegierungen aus, so darf der Kupfergehalt eine gewisse Grenze nicht überschreiten, da die weiße Farbe der Legierung sonst rötlich wird. Bei richtiger Wahl der Mengenverhältnisse gelingt es auch ohne Edelmetalle, also nur aus Gold, Kupfer und Nickel, eine Legierung mit den genannten Eigenschaften herzustellen. **(D. R. P. 267 299.)**

Eine harte Goldlegierung enthält nach **A. P. 1 375 804** neben 72 Tl. des Edelmetalles 16,4 Tl. Kupfer und 13,5 Tl. Nickel.

Die geeignetste Legierung zur Herstellung von Tiegeln für chemische Zwecke (Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen) besteht nach Dittmar, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1884, 158 aus 71 Tl. Silber, 7 Tl. Gold und 2 Tl. Nickel.**

Legierungen, die völlig goldähnlich sind, jedoch bedeutende Härte und Elastizität zeigen, auch chemisch und mechanisch widerstandsfähig sind, erhält man aus Gold oder Kupfer oder aus Gold und Kupfer mit Tantal. Man schmilzt die Metalle nicht im direkten Lichtbogen, sondern in einem von außen erhitzten Quarzrohr bei hoher Weißglut zusammen oder arbeitet auch in der Weise, daß man die Metalle in Pulverform unter hohem Druck preßt und diese Formlinge dann in das Rohr einführt. Die Erhitzung kann durch einen zwischen Tantalelektroden gebildeten Lichtbogen geschehen oder man kann auch mit Widerstandserhitzung arbeiten, indem man durch das Material einen elektrischen Strom leitet oder das Rohr mit körnigem Wolfram oder Tantal umgibt und dieses elektrisch erhitzt. Man vollzieht die Schmelze in einem indifferenten Gas oder noch besser im Vakuum. **(D. R. P. 284 241.)**

Eine goldähnliche Legierung erhält man nach Th. Meiffren durch Verschmelzen von 800 g Kupfer, 25 g Platin und 20 g Wolframsäure unter einem Flußmittel. Die Schmelze wird in alkalisches Wasser gegossen, um sie zu granulieren. Dann schmilzt man diese Legierung mit 170 g Gold zusammen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 397.)

Über die Legierungen des Goldes mit Mangan, denen man das letztere durch Auskochen mit 20proz. Salzsäure am Rückflußkühler um so rascher und vollständiger ausziehen kann, je höher der Mangangehalt ist, die Herstellung dieser Legierungen bei 1300° und ihre Eigenschaften siehe **L. Hahn** und **S. Kyropoulos, Z. f. anorg. Chem. 95, 105.**

Nach einem Referat im **Chem.-Ztg. Rep. 1908, 544** sind alle Legierungen von Gold und Tellur brüchig (schon mit 0,05% Tellur); 2,4% Tellur erzeugen eine helle, messinggelbe Farbe, 60% geben ebenfalls noch einen gelblichen Ton, die Legierung mit 43,59% Gold ist jedoch weiß oder Grau ohne Gelbstich.

Um das Goldamalgam, und aus diesem Goldkrystalle in rein ausgebildeten Formen des regulären Systems darzustellen, hat **L. Knaffl** in **Dingl. Journ. 168, 282** nachstehendes Verfahren mitgeteilt: 200 g Gold, aus seiner Lösung durch arsenige Säure gefällt oder durch Kochen einer Goldlösung mit Amylalkohol in kleinen glänzenden Oktaedern ausgeschieden, wurden mit der

20fachen Menge Quecksilber acht Tage lang einer Temperatur von 80° ausgesetzt. Beim folgenden Lösen des Amalgams in 80° warmer Salpetersäure (1,35) blieben zunächst noch matte Goldkrystalle in den mannigfachsten Kombinationen des regulären Systems zurück, die durch Ausglühen in einer Glasröhre unter Abgabe der letzten Quecksilberreste normalen Goldglanz annahmen.

Die früher viel verwendete, goldähnliche Legierung „Oreide" bestand **nach Bruns, Dingl. Journ. 146, 234** aus 68,21 Tl. Kupfer, 31,52 Tl. Zink, 0,48 Tl. Zinn und 0,24 Tl. Eisen.

Vgl. hingegen die Angabe in **Pharm. Zentrh. 1868, Nr. 15,** derzufolge Oreide die Zusammensetzung: Kupfer 79,7, Zink 13, Nickel 6, Eisen 0,3, Zinn 0,09 besitzt.

Nach anderen Angaben **(Polyt. Notizbl. 1856, 96)** bestand „Oreid" nur aus 90% Kupfer und 10% Zink. — Die goldähnliche Legierung Chrysorin (nur für Uhrbestandteile geeignet) enthielt auf 100 Tl. Kupfer 51 Tl. Zink.

Talmigold ist irgendeine Legierung, z. B. aus 86,4% Kupfer, 12,2% Zink, 1,1% Zinn und 0,3% Eisen, die durch Plattierung mit Goldblech, also durch gemeinsames Auswalzen mit echtem Golde, überzogen ist. Galvanische Goldniederschläge erreichen bei weitem nicht die Beständigkeit des Talmigoldes. **(D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 39 u. 40.)**

Talmigold besteht nach **Sauerwein, Dingl. Journ. 170, 154** aus 86,4% Kupfer, 12,2% Zink, 1,1% Zinn und 0,3% Eisen. Vgl. **A. Winkler, D. Ind.-Ztg. 1871, 382 u. 395.**

Zur Herstellung von Uhrschlüsseln, Uhrketten u. dgl. wurde früher **(D. Ind.-Ztg. 1871, 98)** häufig eine goldähnlich gefärbte Legierung angewendet, die aus etwa 58% Kupfer, 40% Zink und 2% Blei bestand.

Eine dem Golde in der Farbe ähnliche, aber weder dehn- noch hämmerbare, sehr spröde Legierung erhält man nach **Dingl. Journ. 187, 432** aus 100 Tl. Kupfer und 17 Tl. Zinn, die man unter Zusatz von 6 Tl. Magnesia, 9 Tl. Weinstein, 3,6 Tl. Ammoniaksalz und 1,6 Tl. ungelöschtem Kalk verschmilzt.

Nach **D. R. P. 54 846** erhält man eine goldähnliche Legierung aus 100 Tl. geschmolzenem Kupfer, 6 Tl. Antimon und einem Zuschlag, der aus Holzasche, Magnesium und Kalkspat besteht und der den Zweck hat, der Legierung eine größere Dichte zu verleihen und ihr die Porosität zu nehmen. Die Legierung soll vollständig das Aussehen echten Goldes haben, wie dieses bearbeitbar sein, jedoch eine höhere Festigkeit besitzen.

„Cupror" ist nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 456** eine dem Golde sehr ähnliche Legierung, die weder von Salzsäure noch von Schwefelsäure angegriffen wird und von Salpetersäure in dem Maße, wie niedrig gehaltene Goldlegierungen. Sie besteht aus 94,2% Kupfer und 5,8% Aluminium.

Eine goldähnliche Metallegierung gewinnt man durch Zusammenschmelzen von 16 Tl. Kupfer mit 7 Tl. Platin unter einer Decke von Borax und Kohlenpulver und Zusatz von 1 Tl. Zink. Die Legierung hat die Farbe von 16karätigem Golde und wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen, wenn diese nicht bis zum Kochen erhitzt wird. **(Polyt. Notiz-Bl. 1849, 64.)**

362. Platin- und Platinmetallegierungen allgemein, platinhaltige Ersatzlegierungen.

Platinmetall wird namentlich legiert, um die Härte zu erhöhen und den Schmelzpunkt herabzusetzen. Gold-Platinlegierungen mit 10% Pt sind viel heller als Gold, mit 30% Pt nur noch ganz schwach hellgelb, mit 40% Pt weiß. Eine Legierung mit 50% Pt und 50% Au ist hart wie Kalkspat; bis zu 20% Platingehalt ist das Material leicht, bis zu 40% Pt schwer und über 40% Platingehalt nicht mehr zu verarbeiten. Die Zugfestigkeit nimmt mit dem Platingehalt des Goldes zu. Sie beträgt in Kilogramm für 1 mm starken Draht:

100% Au,	0% Pt	= 21,5	70% Au,	30% Pt	= 58
90% „	10% „	= 32	60% „	40% „	= 69
80% „	20% „	= 52	0% „	100% „	= 24

Verwendet werden Legierungen von Gold mit 5—10% Pt zu Schmuckstücken und Gebissen. Die Firma Heraeus-Hanau bringt Laboratoriumstiegel und Schalen aus 90% Au und 10% Pt in den Handel, die allerdings schon bei 1079° schmelzen, aber billiger als Platingefäße sind. Zur Schwefelsäurekonzentration werden auch Kessel aus Platin-Goldlegierungen benutzt, deren Abnutzung 20—40mal geringer sein soll als die des reinen Platins. Platin-Silberlegierungen mit bis zu 33% Pt finden zu elektrischen Meßinstrumenten, in der Bijouterie und namentlich in der Zahntechnik Verwendung, wie auch Gold-Platin-Silberlegierungen, mit etwa folgender Zusammensetzung:

Platin	4	2	9	6	14
Gold	1	1	2	2	4
Silber	1	1	1	1	6

Legierungen von Platin mit Kupfer oder Nickel, Kobalt, Cadmium, Wolfram, Tantal usw. werden zur Herstellung harter, nicht rostender Uhrteile, Schreibfedern, wissenschaftlicher Instrumente usw. benutzt. Legierungen von Platin mit 10% Iridium dienen als Material für Normalgewichte und -meterstäbe, für Anoden der Alkalichloridelektrolyse, Geräte für chemische Laboratorien usw.

Die zur Herstellung der internationalen Maße verwendete Platin-Iridiumlegierung enthält neben 89,4% Platin und 10,2% Iridium noch 0,17% Rhodium, 0,1% Ruthenium und 0,06% Eisen. **(Dingl. Journ. 232, 547.)**

Platin - Rhodium und Platin - Rutheniumlegierungen finden Verwendung als Drähte bei Thermoelementen. Ebenso werden Palladiumlegierungen mit Gold, Silber, Platin, Kupfer usw. benutzt in der Zahntechnik, zu Präzisionsinstrumenten, Zapfen und Rädern von Taschenuhren usw., da sie sehr widerstandsfähig gegen Säuren, walz- und schweißbar sind und nicht rosten.

Eine Legierung zur Herstellung von Uhrgehäusen besteht aus 35 Tl. Platin, 65 Tl. Silber, das dazu bestimmte Lot aus 98 Tl. Platin und 20 Tl. Kupfer; oder aus $17^1/_2$ Tl. Platin, $82^1/_2$ Tl. Silber, das Lot dazu aus $97^1/_2$ Tl. Platin, $2^1/_2$ Tl. Kupfer. Zu Schreibfedern eignet sich eine Legierung aus 4 Tl. Platin, 3 Tl. Silber, 1 Tl. Kupfer. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1848, 328.)**

Eine andere, denselben Zwecken der Herstellung von Uhrenteilen dienende stahlharte, elastische, gegen Wärmeschwankungen unempfindliche Legierung besteht nach D. R. P. 44 473 im wesentlichen aus Platin, Nickel, Kupfer, Cadmium, Wolfram und Kobalt.

Eine stahlgleiche, dauernd unmagnetische Legierung erhält man nach **D.R.P. 48 622** aus 80 Tl. Nickel, 15 Tl. Chrom, 4 Tl. Platin, 0,6 Tl. Blei, 0,2 Tl. Zinn und 0,2 Tl. Zink. Zuerst wird das Chrom evtl. unter Zusatz von Borax geschmolzen, worauf man das Nickel und die anderen Metalle einträgt. Kobalt verhält sich völlig anders, da eine Kobalt-Eisen-Chromlegierung auch bei einem Chromgehalt von 40% noch kräftig magnetisch ist.

Nach **Daubrée, D. Ind.-Ztg. 1876, 109** erhält man Platinmagnete, die sich zur Herstellung von Schiffskompaßnadeln eignen, durch Zusammenschmelzen von 18—20 Tl. Eisen mit 80 Tl. Platin.

Eine Legierung, die sich ihrer hohen Politurfähigkeit wegen besonders zur Herstellung von Metallspiegeln eignet, besteht nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1868, 152** aus gleichen Teilen Platin und Stahl.

Zur weiteren Erhöhung ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit und mechanischen Bearbeitbarkeit setzt man den nach **D. R. P. 265 328** (siehe auch **278 903**) hergestellten Nickellegierungen bis zu Mengen von 40% Gold, besonders aber Platinmetalle, zu, wodurch die Legierungen zur Herstellung von Blitzableiterspitzen, Kontakten oder Elektrodenspitzen dienen können, also in Apparaten, deren Wirkungsweise selbst bei nur schwachem Erglühen kleinster Stellen, wegen auftretender Oxydationserscheinungen der Berührungsmetalle, gestört werden können. **(D. R. P. 281 784.)**

Als Ersatz des Platins für elektrische Kontakte wird nach **A. P. 937 284** und **937 285** eine Legierung aus 67,5—70% Gold, 25% Silber und 5—7% Platin oder statt dessen 5—7% Nickel empfohlen.

Platinersatzlegierungen enthalten nach **A. P. 1 355 811** und **1 357 272** 83,3% Gold und 16,7% Nickel bzw. Platin mit 5—15% Gold und je 0,5—5% Silber und Palladium.

Zur Herstellung von platin-iridiumähnlichen Legierungen verschmilzt man Platin mit 0,5 bis 20% Tantal. Für die Erzielung der gleichen Widerstandsfähigkeit und Härte verhalten sich die in den Legierungen enthaltenen Mengen von Tantal und Iridium wie 1 : 5. **(F. P. 477 270.)**

Über das Weißgold „Dorico“, einen 18 karätigen Platinersatz, der neben dem Golde auch Metalle der Platingruppe enthält, siehe **Edelmet.-Ind. 1912, 569.**

Eine als Platinersatz für elektrische Kontakte u. dgl. dienende Legierung besteht aus 45% Platin, 15% Gold, 25% Silber und 15% Kupfer. **(A. P. 1 101 534.)**

Die Legierung Platino, bestehend aus 89% Gold und 11% Platin, eignet sich an Stelle des letzteren für alle Zwecke. **(Chem. Zentralbl. 1920, IV, 711.)**

Die Legierung des **A. P. 1 407 525** enthält neben 85% Platin etwa 15% Molybdän.

363. Platinfreie Platinersatzlegierungen. — Platinmetallegierungen.

Über Platin und Platinersatz berichtet **G. Nicolaus** in **Umschau 20, 86.**

Als Ersatz für Platin in elektrolytischen Apparaten eignet sich eine Legierung von 92% Gold, 5% Silber und 3% Kupfer, die als solche ohne schützenden Überzug als Kathode benutzt werden kann, während sie zwecks Verwendung als Anode durch oberflächliche, elektrolytische Platinierung in sehr dünner Schicht gegen Sauerstoffangriffe geschützt werden muß. Gegen Säuren ist diese Schicht nicht beständig, wohl aber die Legierung selbst, die bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelwasserstoff und Luftsauerstoff zeigt. **(P. Nicolardot** und **J. Boudet, Zentralbl. 1919, II, 731.)** Nach denselben Autoren eignet sich als Platinersatz für Kathoden in elektrolytischen Analysenapparaten eine Legierung aus 9 Tl. Gold und 1 Tl. Kupfer, die man in Form von Blechen oberflächlich schwach platiniert und poliert.

Eine Platinersatzlegierung, die sich gießen, mechanisch gut bearbeiten und hochglänzend polieren läßt, besteht aus 750 Tl. Gold und einer Zwischenlegierung aus je 100—150 Tl. Wolfram und Nickel. Eine für technische Zwecke verwendbare feste, schwer oxydierbare Legierung von großer Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien besteht aus 800 Tl. Feinsilber und je 100 bis 150 Tl. einer Wolfram-Nickelzwischenlegierung unter evtl. Zusatz von wechselnden Mengen Gold oder Silber. **(D. R. P. 304 551.)**

Als Ersatz für Platin bei der Schwefelsäurekonzentration eignet sich Neutraleisen, mit dem man Gußrohre auskleidet. Der entstehende Zwischenraum wird mit einem Kitt verschmiert. **(D. R. P. 272 158.)**

Eine Legierung, die alle Eigenschaften des Platins besitzen soll und an seiner Stelle in elektrischen Apparaten verwendet werden kann, das „Pro-Platinum", setzt sich nach **C. Birmingham, Metallurgie 1906, 803** zusammen aus 72% Nickel, 23,57% Silber, 3,72% Wismut und 0,71% Gold.

Über den Ersatz des Platins durch Tantal besonders bei der Herstellung von Elektroden, und zwar in erster Linie als Kathodenmaterial (für Anoden muß das Tantal einen dünnen Platinüberzug erhalten), siehe **E. Brunck, Chem.-Ztg. 1912, 1233.**

Nach **J. Grünwald, Österr. Chem.-Ztg. 1917, 129,** läßt sich Platin, namentlich in seiner Eigenschaft der Einwirkung stärkster Säuren zu widerstehen, innerhalb gewisser Grenzen durch eine Tantal-Nickellegierung ersetzen, die man in der Weise herstellt, daß man Nickel und Tantal in pulverförmigem Zustande mischt, unter hohem Drucke preßt und dann unter Luftabschluß in Tiegeln schmilzt. 70 Tl. Nickel und 30 Tl. Tantal ergeben so eine Legierung, die heißen Säuren und sogar Königswasser widersteht. Die Legierung von 95% Nickel und 5% Tantal zeigt besonders günstige Eigenschaften was Dehnbarkeit und Stabilität gegenüber Witterungseinflüssen betrifft.

Eine säurebeständige Legierung, die bei 1600° schmilzt und von 25proz. Salpetersäure auch bei 24stündiger Einwirkung nur minimal angegriffen wird, sich daher als Platinersatz, besonders in Calorimeterbomben, eignet, besteht nach **S. W. Parr** aus 60,6% Nickel, 21% Chrom, 6,4% Kupfer, 4,7% Molybdän, 2,1% Wolfram, je etwa 1% Mangansilicium, Aluminium und Eisen und dem Rest auf 100 aus Bor, Kohlenstoff und Titan und ist unter dem Namen Illium bekannt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 318.)**

Im Laboratorium eignet sich als Platinersatz nach **Apothek.-Ztg. 1922, 66,** insbesondere zur Ausführung der üblichen Flammenreaktionen ein besonderer, im Handel befindlicher Chromnickelstahl, der jedoch bei der Herstellung von Borax- und Phosphorsalzperlen nicht verwendet werden darf, da beim Erhitzen Chrom in die Perle überdiffundiert und diese grün färbt.

Zur Herstellung eines Ersatzproduktes für Platindraht taucht man nach **D. R. P. 263 868** einen sorgfältig gereinigten, dicken, kurzen Nickelstahlstab (62 Stahl auf 38 Nickel) unter Luftabschluß in ein überhitztes Bad von geschmolzenem Kupfer und wiederholt dieses Eintauchen, bis die Kupferschicht die gewünschte Stärke besitzt. Man dreht dann die Kupfermasse möglichst zentrisch um den Stahlkern ab, steckt eine genau passende Platinhülse über und verschmilzt die Metallkombination im elektrischen Ofen. Schließlich wird das Ganze nach dem Erkalten durch Hämmern und Ausziehen in Drahtform gebracht. Der Draht bildet dann in entsprechender Dicke das Material für Einführungsdrähte elektrischer Glühlampen.

Über die Herstellung von Legierungen des Platins mit Iridium und Rhodium siehe den betreffenden Teil in der umfassenden Arbeit von **H. Saint Claire-Deville** und **H. Debray** über Platin und Platinmetalle, die im Auszuge in einer Aufsatzfolge in **Dingl. Journ. 154, 130, 199, 287** u. **383** mitgeteilt wurde.

Die Härtung des Platins erfolgt ausschließlich durch Iridium, das man dem geschmolzenen Platin in der Menge bis zu 30% zusetzte. Nach **D. R. P. 239 704** erreicht man jedoch ähnlich harte, außerordentlich zähe, zu Juwelierarbeiten verwendbare Produkte, wenn man dem Platin ½—10% Osmium zusetzt (ein Mehrgehalt macht die Legierung spröde und schwer bearbeitbar). Es wurde festgestellt, daß 1 Tl. Osmium gleichwertig ist 2½ Tl. des teueren Iridiums, doch ist bei Gewinnung dieser Legierungen Bedingung, daß ebensowohl das Platin als auch das Osmium möglichst rein angewendet werden, da jedes evtl. vorhandene andere Metall der Platingruppe oder auch Kupfer und Eisen die günstigen Eigenschaften der neuen Legierung verschlechtern. Bei Herstellung der Legierung ist durch Zusatz bekannter Mittel zur Vermeidung von Oxydationserscheinungen Rücksicht darauf zu nehmen, daß das Osmium höchst oxydierbar ist und beim Verbrennen giftige Gase entwickelt. Die Legierung ist, wenn man sie aus reinstem, namentlich kupfer- und eisenfreiem Platin herstellt, widerstandsfähiger gegen Säuren und fester als die Platin-Iridiumlegierung, und übertrifft sie auch als Draht- und elektrisches Widerstandsmaterial. Völlig identisch mit diesem Verfahren der Herstellung von Platin-Osmiumlegierungen ist die Methode von **Zimmermann,** auf die einige Jahre später ein amerikanisches Patent **(A. P. 1 055 199)** erteilt wurde.

Eine sehr harte, zähe und korrosionsbeständige Legierung besteht aus 40—90 Tl. Eisen, 1—30 Tl. Iridium, 0,2—10 Tl. Platin, 1—15 Tl. Molybdän, 0,5—15 Tl. Kupfer und ebensoviel Nickel. **(A. P. 909 283.)**

Nach **Techn. Rundsch. 1913, 654** erhält man eine auch gegen Königswasser widerstandsfähige Legierung aus Iridium mit 7% Phosphor.

In **D. R. P. 38 445** sind mehrere Palladiumlegierungen beschrieben, die ihrer unmagnetischen Eigenschaften wegen, und weil sie sich nicht oxydieren, auch geringe Schwankungen in der Elastizität zeigen, zur Herstellung von Uhrwerkbestandteilen besonders geeignet sind. Man schmilzt z. B. 36 Tl. Palladium, 1 Tl. Rhodium, 0,5 Tl. Platin, 1,5 Tl. Gold, 6,5 Tl. Silber, 18,5 Tl. Kupfer mit etwas Borax und Holzkohle in einem Tontiegel und fügt der geschmolzenen Masse weitere 36 Tl. Palladium zu. Eine ähnlich zusammengesetzte Legierung, die an Stelle des Rhodiums noch Nickel und Stahl enthält, eignet sich, da sie beim Tempern große Härte annimmt,

besonders zur Herstellung von Stiften, Rädern und Hemmungshebeln. Sie setzt sich zusammen aus 45 Tl. Palladium, 25 Tl. Silber, 15 Tl. Kupfer, 2 Tl. Platin, 5 Tl. Gold, 5 Tl. Nickel und 3 Tl. Stahl; ihrer großen Ausdehnung wegen ist diese Legierung jedoch im Gegensatz zu der obengenannten für Spiralen und Kompensationsunruhen nicht geeignet. Durch Erhöhung des Palladiumgehaltes werden die Legierungen schwieriger schmelzbar, durch Erhöhung des Rhodium-, Stahl- oder Nickelprozentsatzes werden sie zwar härter, aber schwieriger bearbeitbar. Ebenfalls brauchbar sind die Legierungen aus 50—75 Tl. Palladium und 50—25 Tl. Kupfer, denen man, je nach der zu erzielenden Härte, 2—3 Tl. Stahl zusetzt.

Die Eigenschaften einer Legierung aus Platin mit 5—15% Gold und 0,5—5% Palladium sind in **A. P. 1 378 996** beschrieben.

Legierungen von Palladium mit Nickel beschreibt **F. Heinrich** in **Z. f. anorg. Chem. 83, 322.**

Eine Legierung, die geeignet sein soll, den Uhrfederstahl zu ersetzen, besteht nach **E. P. 11 940 und 11 941/88** aus 30—40 Tl. Gold, 30—40 Tl. Palladium, 10—20 Tl. Kupfer, 0,5—5 Tl. Rhodium, 0,5—5 Tl. Mangan oder Wolfram, 0,5—5 Tl. Silber und 0,5—5 Tl. Platin.

Als ausgezeichneter Ersatz für das Platin eignen sich ferner die Gold- und Silberlegierungen des Palladiums dann, wenn keine besonders hohen Ansprüche an die chemische Widerstandsfähigkeit gestellt werden. Auch reines Wolfram und Molybdän können trotz ihrer leichten Oxydierbarkeit und ihres Schmelzpunktes mit Edelmetall legiert in mancher Beziehung dem Platin sogar überlegen und den Platin-Iridiumlegierungen gleichwertig sein. In **Bull. Am. Min. Eng. 1916, 103** bringt **F. A. Fahrenwald** nähere Angaben über die Herstellung solcher Legierungen auf Grund eigener Untersuchungen.

364. Edelmetalloberflächenbehandlung allgemein. — Gold und Platin.

Pritzlaff, J., Der Goldschmied, 7. Aufl. 1912. — Wagner, A., Gold, Silber und Edelsteine. 1895. — Luthmer, Gold und Silber, Handbuch der Edelschmiedekunst. 1888 (E. Seemanns kunstgewerbliche Handbücher). — Rücklin, Das Schmuckbuch. Leipzig 1901.

Veränderungsarbeiten an Silber und Gold beschreibt **W. Hacker** in **Elektrochem. Zeitschr. 1920, Beilage S. 19.**

Goldgegenstände bestehen nicht aus reinem Golde, sondern aus Goldlegierungen, meist mit Kupfer und Silber, und sind daher hellgelb-rötlich, gelb und grünlich-gelb, durch die Verarbeitung auch mißfarben grau und braunschwarz gefärbt. Um die hochgelbe Goldfarbe zu erreichen „färbt" man das Gold durch Erzeugung einer dünnen Haut reinen Goldes auf der Oberfläche des Stückes bzw. durch Entfernung von Kupfer und Silber. Dies geschieht durch Behandeln mit den verschiedensten Mitteln, die alle ein Alkalinitrat und Kochsalz und ein saures Sulfat, wie Ferrisulfat oder Alaun, enthalten, wodurch geringe Mengen Salpeter- und Salzsäure frei werden, also chlorhaltiges Königswasser gebildet wird. Das Chlor aber löst Silber und Kupfer und läßt Gold unangegriffen. Man spricht dabei vom Gelbsieden des Goldes. Rötlichgelbe oder grünlichgelbe Färbungen werden durch Bildung von Kupfer- oder Zinklegierungen auf der Oberfläche gebildet. Die mannigfaltigsten Färbungen lassen sich auf Gold durch galvanische Niederschläge verschiedenster Legierungen erzeugen.

Platin wird schwarz gefärbt durch Niederschläge von „Palladium- oder Platinschwarz".

Silber und Silberlegierungen oxydieren sich zwar nicht an der Luft, aber sie überziehen sich bei der Verarbeitung leicht mit einer braunschwarzen Schicht von Silbersulfid. Diese wird nach vorhergegangenem Glühen durch Beizen mit einer heißen Weinsteinlösung, meist mit Kochsalzzusatz oder durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Dabei löst sich oberflächlich das Kupfer der Legierung und die vorher rötlichweißen Gegenstände werden silberweiß: Weißsieden des Silbers. Auch mit Boraxlösung, Cyankalium usw. können Silbergegenstände gereinigt werden. **[81].**

Um Silber grau bis schwarz zu färben, wird auf den Gegenständen eine Schicht Schwefelsilber, Chlorsilber oder feinverteiltes metallisches Platin erzeugt. Man nennt dieses Dunkelfärben fälschlicherweise Oxydieren. Das Schwefeln des Silbers geschieht durch Einwirkung von schwefelwasserstoffhaltiger Luft oder schwefelwasserstoffhaltigen Wassers, durch Eintauchen in Schwefelleber- oder Schwefelnatriumlösung. Dabei erhält das Silber einen blauschwarzen Ton. Reinschwarz wird es durch Erzeugung einer Schwefelquecksilberschicht. Das Oxydieren durch Chlorsilberbildung wird durch Eintauchen in Chlorwasser, Chlorkalklösung, Eisenchlorid usw. bewirkt. Auch Bromwasserbehandlung ergibt ein ähnliches Resultat.

Zum Lackieren von Edelmetallen wird in den meisten Fällen ein heller, fest haftender dünner Lack verwendet, der evtl. mit geringen Mengen von Teerfarbstoffen nuanciert ist.

Zum Mattieren polierter echter Goldwaren bedeckt man sie nach **Techn. Rundsch. 1909, 635** mit einem geschmolzenen Gemenge von 8 Tl. Salpeter, 5 Tl. Alaun und 7 Tl. Kochsalz und taucht sie dann zur Ablösung des Salzgemenges, dessen wirksamer Bestandteil, das Chlor, die Mattierung bewirkt, in kaltes Wasser. Besonders wichtig ist es, jede Überhitzung zu vermeiden; man verfährt daher zweckmäßig in der Weise, daß man den Gegenstand an einem Eisendraht befestigt, im Ofen vorwärmt, die pulverförmige Mischung mittels eines Pinsels aufträgt, abermals im Ofen anwärmt, und ehe vollständiger Fluß eingetreten ist, einen neuen Überzug von Mattier-

pulver aufträgt. Stellen, die blank bleiben sollen, überzieht man vor dem Mattieren mit einer aus Zucker, Gummi arabicum und Schlemmkreide bestehenden streichbaren Masse.

Zum Glätten rohgoldener Ringe bringt man sie als Anode in ein Bad aus 1 l Wasser, 30 g gelbem Blutlaugensalz und 20 g Cyankalium, verwendet als Kathode ein Gold- oder Platinblech und elektrolysiert einige Minuten mit 20—25 Volt Spannung. **(Metallarbeiter 1917, Nr. 17/18.)**

Das Verfahren der Färbung von Gold oder auch Platin mit einer Blei- bzw. Eisenlösung ist von **A. O. Mathey, Dingl. Journ. 141, 33** in folgender Weise ausgearbeitet worden: Man bringt den sorgfältig mit alkoholischer Kalilauge und Kreide gereinigten Gegenstand in einen Elektrolyten, der aus einer mit destilliertem Wasser auf 24—25° Bé verdünnten, filtrierten Lösung von 125 g Bleiglätte (oder Massicot) in 1 l destilliertem Wasser und 450 g Ätzkali besteht. Bei Verwendung einer kleinen konstanten Batterie von 2 Paaren erzielt man so auf Platin ein prächtiges Blau, auf Gold hingegen ein schönes Grün, während Silber sich nach dieser Methode nicht färben läßt, da seine Oberfläche durch Oxydation sofort matt wird. Ähnliche noch haltbarere Färbungen, die sogar die Beständigkeit der blauen Anlauffarben des Stahles haben sollen, lassen sich auf denselben Metallen erzielen bei Anwendung einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak als Elektrolyt. Dieses Bad erhält man durch Zusatz luftfreier Ammoniaklösung zu einer frisch bereiteten, schwach schwefelsauren Lösung von Eisenvitriol in Wasser, bis der zuerst gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. Diese Lösung muß frisch verwendet werden.

Nach einem Referat in **Edelmet.-Ind. 1912, 284,** bereitet man Färbebäder für minderwertige Goldwaren durch Verkochen eines Gemenges von 115 g abgeknistertem Kochsalz, 230 g Salpeter und 170 g rauchender Salzsäure. Wenn sich aus der kochenden Mischung Chlorgas zu entwickeln beginnt, senkt man die zu färbende Ware an einem Glashaken oder Platindraht ein, kocht 3 bis 5 Minuten, spült in kochendem Wasser und wäscht sie schließlich, wenn die gewünschte Färbung erreicht ist, ev. nach Wiederholung des Eintauchens völlig aus. Dieses Färbebad (— man kann auch ein kochendes Gemenge von 20 g Kochsalz, 31 g konzentrierter Salzsäure und 10 g konzentrierter Salpetersäure verwenden —) wirkt in der Weise, daß sich unter dem Einfluß des Chlors die Chloride des Kupfers, Silbers und Goldes bilden, wobei jedoch letzteres infolge des Kupfergehaltes der Legierung zersetzt wird, so daß sich das Gold in mehr oder weniger dicker Schicht auf der Oberfläche des Metalles niederschlägt.

Zum Färben von Gold, um also z. B. goldenen Bijouteriewaren nach der Feuervergoldung die hochgelbe Farbe des Goldes zu erteilen, bedient man sich nach **R. Wagner, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1875, 293** mit Erfolg einer wässerigen Lösung von 1 g Brom und 30 g Bromkalium in 1 l Wasser. Nach 3—5 Minuten währendem Umschwenken in der Flüssigkeit nimmt man die Gegenstände heraus und spült sie mit reinem Wasser ab. Bei Legierungen von Gold und Silber empfiehlt es sich jedoch, mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu waschen, um ev. zurückgebliebene Bromsilberspuren zu entfernen. Das Bad wird durch Verdünnen auf die 10fache Menge (Ausfällung des Bromsilbers) vom Silber befreit, während man das Gold nach Entfernung des Broms mit schwefliger Säure durch Eisenvitriol fällt.

Zur Herstellung von Mosaikgold- und Mosiakgolddoubléblech legt man sog. Galerien, das sind durchbrochene Gold- oder Silberbleche in verschiedenen Farben, einfach oder mehrfach aufeinander auf eine Platte von andersfarbigem Gold oder Silber und bewirkt die Vereinigung der Bleche durch bloßes Walzen in glühendem Zustande. **(D. R. P. 24 493.)**

Zur Vergoldung von Platinblech übergießt man einen über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzten Platinbarren mit Gold und walzt das Ganze dann zu einem Blech von beliebiger Stärke aus. **(D. R. P. 63 591.)**

Über die Herstellung photographischer Abdrücke auf Platin, Iridium usw., siehe **Willis jun. Photogr. Archiv 1874, 26.**

365. Silber weiß sieden, oxydieren, färben, Bilder auf Silberplatten.

Zum Weißsieden von Silbergegenständen kocht man diese nach einem Referat in **Edelmet.-Ind. 1912, 317** nach ihrer Vorbehandlung mit Ätzlauge einige Minuten in einem Bade, das auf 40 Tl. Wasser, 1 Tl. konzentrierte Schwefelsäure enthält. Die weißgesottenen Gegenstände werden dann mehrere Male mit Wasser abgespült und getrocknet.

Zum Weißsieden silberner Münzplatten, ferner zur Aufarbeitung von Anodenschlämmen oder zur Behandlung von Gold- und Silberwaren bringt man die Münzen zunächst in Schwefelsäure und oxydiert nunmehr durch Zugabe von Permanganat, bis nach etwa 3 Minuten der Weißsiedungsprozeß beendet ist. Nähere Angaben macht **A. Haagen-Smit** in **Metallurgie 1904, 189.**

Zum Oxydieren des Silbers taucht man die Gegenstände in eine 80° warme Lösung von 5 g Kaliumsulfid oder 1—2 g Calciumsulfid und 10 g Ammoniumcarbonat in 1 l Wasser oder in eine essigsaure Lösung von Salmiak und Kupfervitriol zu gleichen Teilen. Auch durch bloßes Bestreichen der Gegenstände mit Chlorammonium erscheint augenblicklich die schwarze Farbe. Sollte ein größerer Gegenstand Flecke bekommen oder doch ungleich an Farbe erscheinen, so genügt es, wie auch bei dem oben angegebenen Verfahren, die Ware mit Graphit zu bürsten. Am sichersten wird der Ton auf die Weise hervorgebracht, daß die fertig gearbeiteten und polierten Gegenstände in eine sehr verdünnte filtrierte Lösung von Schwefelleber, mit Ätzammoniakflüssigkeit versetzt, so lange eingetaucht werden, bis der gewünschte Farbton eingetreten ist. Die Gegen-

stände werden hierauf in reinem Wasser abgespült und durch Glanzschleifen poliert. Die Schwefelleberlösung wird erzeugt durch Kochen von Schwefelblumen mit Kalilauge und Verdünnen mit viel Wasser. **(Elsners Chem.-Techn.Mitt. 53, 160.)**

Zum Braunfärben von Silber benützt man eine wässerige Lösung von je 20 g Salmiak und Kupfervitriol und 10 g Salpeter, zum Schwarzfärben bedient man sich nach **v. Haindl, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1876, 34** des Broms und kann auf diese Weise auf gravierten Oberflächen schöne nielloartige Wirkungen erzeugen.

Nach einem einfachen, in einem Referat in **Edelmet.-Ind. 1912, 454,** angegebenen Verfahren erhitzt man Silbergegenstände, um sie zu oxydieren, in einem Porzellangefäß mit einer Schwefelammoniumlösung und wäscht die Ware nach Erzielung der blauschwarzen Färbung mittels einer weichen Bürste in Seifenlauge ab.

Das sog. Oxydieren des Silbers durch Einlegen des Gegenstandes in eine 0,1 proz. kochende wässerige Lösung von Schwefelleber führt nur zu bläulichen Färbungen. Zur Herstellung eines matten Kohlschwarz taucht man die Ware nach **Techn. Rundsch. 1906, 21** zuerst in einen Brei von Pottasche und Wasser, trocknet, glüht, schreckt in kaltem Wasser ab, legt dann die gewaschenen Gegenstände eine Stunde in eine Lösung von 50 g Kaliumbisulfat in $^1/_2$ l Wasser und hängt sie, wenn sie matt weiß sind, eine Minute an einem Zwirnfaden befestigt, in eine Lösung von 5 g Quecksilberoxydulnitrat in 200 ccm Wasser. Schließlich kommen die auf diese Weise mit einer dünnen Quecksilberschicht überzogenen Gegenstände in das obige Schwefelbad.

Oder man bestreicht die Silbergegenstände mit einer Calciumcarbidpulver-, Äther- oder Alkoholpaste und erhitzt die Gegenstände dann im Kohlenoxydstrom auf 150—200°. Man kann die Waren auch in Carbidpulver eingebettet in Kohlenoxydgas erhitzen, wobei in beiden Fällen der Kohlenstoff in die Silberoberfläche einbrennt. **(D. R. P. 112 416.)**

Um zu vermeiden, daß sich auf dem Sterlingsilber des Handels (92,5% Silber und 7,5% Kupfer) infolge Bildung von Kupferoxyd beim Polieren dunkle Reflexe bilden, die nur durch Behandlung mit Salpetersäure entfernt werden können, wodurch aber wieder die betreffende Silberware angegriffen wird, schließt man, nach einem praktisch ausgeübten Verfahren, während des Anlassens des Silbergegenstandes den Sauerstoffzutritt aus. **(W. H. Walker, Am. Chem. Soc. 1906.)**

Über Färbung silberner Gegenstände mit Metallsalzlösungen siehe **E. Ebermeyer, Metallarb. 1886, 391.**

Die zum Blau-, schließlich Graufärben von Messing dienende Kupfervitriol-Weinsteinlösung **[244]** kann auch zur Erzeugung besonders schöner Farbeffekte auf Silber verwendet werden. **(E. Ebermeyer.)**

Zum Rotfärben von Silber verwendet man ein Bad, das man aus den gesondert im Dunkeln aufbewahrten Lösungen von rund 1 Tl. Urannitrat und rotem Blutlaugensalz in je 120 Tl. Wasser durch Vermischen kurz vor dem Gebrauch unter gleichzeitiger Verdünnung mit 227 Tl. Wasser und 28—29 Tl. starker Essigsäure herstellt. In dem warmen, jedoch nicht siedenden Bade nimmt der Gegenstand zuerst eine schwach bräunliche Färbung an, die allmählich in Dunkelrot übergeht. **(E. S. Sperry, Brass World 1905, 162.)**

Kupferlegiertes Silber kann man auch mit äußerst geringen Mengen von an der Luft zerflossenem Platinchlorid intensiv schwarz färben. **(Dingl. Journ. 215, 470.)**

Zur Herstellung mehrfarbiger Bilder, deren Farben zwar mit den natürlichen nicht übereinstimmen, überzieht man Silberplatten, die für haltbarere Bilder zweckmäßig vorher vergoldet oder platiniert werden, durch Eintauchen in verdünnte Lösungen von Jod in Petroläther mit einer dünnen Jodsilberschicht, belichtet sie unter einem Negativ, entwickelt das erzeugte schwache Bild durch Einwirkung von Quecksilberdampf bei etwa 50°, entfernt das überschüssige Jodsilber durch Waschen mit Thiosulfat oder Cyanalkalien, bringt diese Daguerreotypieplatte als Anode in eine verdünnte Lösung von Bleioxyd in Ätzalkalilauge und elektrolysiert unter Verwendung einer großen Kathode mit vorher ausprobierter Stromstärke. Bringt man die auskopierte, jodierte Silberplatte als Kathode in ein saures Kupferbad, statt sie mit Quecksilber zu entwickeln, so scheidet sich bei schwachem Strom das Kupfer, bei den belichteten Stellen beginnend, allmählich ab und man erhält ein Kupferbild auf Silber. **(J. Rieder, Z. f. Elektrochem. 1903, 911.)**

Um Silbergegenständen ein holzartiges Aussehen zu geben, graviert man das Holzgefüge in die Silberfläche ein, verkupfert die Fläche galvanisch und ruft auf ihr durch Patinierung eine der Holzfarbe ähnliche Färbung hervor. **(D. R. P. 131 232.)**

Nach **Paul, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1873, 91** kann man silberne oder versilberte Gegenstände mit effektvollen Verzierungen versehen, wenn man sie zunächst in einem salzsauren Bade von 3 g Chlorgold und 12 g Schwefelcyankalium in 1 l Wasser oder auch auf galvanischem Wege vergoldet und nunmehr an verschiedenen, ev. mit einer Wachsauflage ausgesparten Stellen mit Schwefelammoniumlösung überstreicht. Man erhält auf diese Weise (ebenso wie auch auf nicht vergoldetem Silber) blaue Färbungen, die sich besonders gut von dem Goldgrunde abheben.

Über ein Verfahren, metallischen Oberflächen (z. B. Silber) ein glänzendes, poliertes Aussehen zu verleihen, siehe **D. R. P. 225 873.**

Nach einem Referat in **Edelmet.-Ind. 1912, 33** verreibt man auf silbernen Gegenständen, die man künstlich alt machen will, eine Mischung von 6 Tl. Graphit, 1 Tl. Blutstein und so viel

Terpentinöl, bis eine streichfähige Masse entsteht, läßt den Anstrich trocknen, reibt den Überschuß mit einem weichen Lederlappen ab und poliert die hohen Stellen mit einem mit Spiritus befeuchteten Leinenlappen.

Zum Lasieren von Silber bedient man sich nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 349,** lackhaltiger halbmatter Öllasuren und feiner Tubenölfarben. Am besten erfolgt dieses Lasieren auf Poliment-Glanzsilber, da mit Anlegeöl der Hochglanz nicht erzeugt werden kann.

Als Streichlack für Silber- und Alfenidewaren und zur Erhaltung ihres Glanzes verwendet man nach **Seifens.-Ztg. 1912,** 852 einen Zaponlack, den man durch Verdünnen einer Lösung von 2 g farblosen Celluloidspänen in 20 g Aceton mit 78 g Amylacetat erhält.

Silbergerätschaften werden nach **Techn. Rundsch. 1913,** 298 am besten in besonders präpariertem Seidenpapier in Holzkasten ohne Stoff- oder Samtauslage aufbewahrt, um sie vor der Oxydation zu schützen.

Wolfram, Molybdän, Uran.

366. Wolfram und Molybdän. Literatur, Allgemeines, Eigenschaften.

Deutschl. Wolframerz ½1914 E.: 25352; A. (mit U-, Mo-, Sn-erzen): 1919 dz.

Leiser, H., Wolfram. Eine Monographie mit einem Anhang: Die Patentansprüche über Wolframglühkörper. Halle 1910. — Mennicke, H., Die Metallurgie des Wolframs mit besonderer Berücksichtigung der Elektrometallurgie sowie der Verbindungen und Legierungen des Wolframs samt seinen Verwendungen. Praktisches Handbuch. Berlin 1911.

Über Wolfram, seine Gewinnung und Bedeutung siehe die Arbeiten von **Baumhauer** bzw. **Erhard** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 98,** 141 bzw. **Metallurgie 9, 441.**

Das Wolfram kommt in der Natur als Oxyd im Tungstit oder Wolframocker WO_3, ferner in Form von Wolframaten, das sind Salze der Wolframsäure H_2WO_4, vor. Unter ihnen sind der Scheelit (Tungstein), das Calciumwolframat und der Wolframit, ein Eisen-Manganwolframat, die technisch wichtigsten Mineralien, letzterer noch wichtiger als der Scheelit, da seine Aufbereitung eine einfachere ist. Die übrigen Wolframmineralien wie Cuproscheelit, Reinit, Stolzit haben geringere Bedeutung.

Der Tungstein, von Cronstedt 1758 entdeckt, wurde ursprünglich als Eisenerz angesehen, bis Scheele 1781 aus dem Mineral die Wolframsäure isolierte und 1783 die Brüder D'Elhujar aus dem Wolframit über die Wolframsäure das Metall herstellten.

Wolfram = W = 184,0 ist ein stahlgraues, in der Hitze dehnbares, unmagnetisches, die Elektrizität schlecht leitendes Metall von der Dichte 19 und der Härte (Mohs) 7,5. Sein Schmelzpunkt wurde bis vor kurzem zu 2825° angegeben. Nach **I. Langmuir** schmilzt Wolfram unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen bei 3540°, mit einer Grenze von 30° nach oben oder unten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 461.)**

Nach einem Verfahren von **H. Lohmann** gelingt es neuerdings, Wolfram auch in größeren Mengen zu schmelzen und zu gießen und auf diese Weise Gefäße herzustellen, die gegen Säuren und selbst gegen Königswasser beständig sind und Hitzegrade von 3000° und mehr aushalten. Auch aus Wolframcarbid gelang es Gegenstände herzustellen, die wegen ihrer hohen Härte von 9,8 Graden für die verschiedensten Zwecke Verwendung finden können. Auch Chrom, Bor, Titan, Vanadium und Uran wurden in ähnlicher Weise verarbeitet. **[370] (Elektrochem. Zeitschr. 25, 141.)**

Wolfram tritt in zwei-, vier-, fünf-, sechs- und vermutlich auch siebenwertiger Form auf. Unter den Verbindungen haben technisches Interesse: das Oxyd W_2O_5 als Hauptbestandteil des Farbstoffes Wolframblau, das Oxyd WO_3, die citronengelbe Wolframsäure und gewisse komplexe Verbindungen von Art der Natriumisopolywolframate, die als Wolframbronzen bekannt sind, und durch Zusammenschmelzen von Wolframdioxyd WO_2 mit Zinn oder durch Glühen von Wolframtrioxyd-Wolframatgemischen im Wasserstoffstrom erhalten werden.

Das Molybdän = Mo = 96,0 kommt im Erzgebirge als Molybdänglanz MoS_2 und Gelbbleierz $MoPbO_4$ vor und wurde erstmalig von Hjelm 1782 in metallischer Form hergestellt, nachdem 1778 Scheele die Molybdänsäure MoO_3 isoliert hatte. Das Metall ist silberglänzend, in der Hitze dehnbar, besitzt die Dichte 9 und den Schmelzpunkt 2250°, der durch geringe Beimengungen von Kohlenstoff stark erniedrigt wird. Die Härte 5,5 (Mohs) des Metalles wird durch Eisen wesentlich erhöht.

Wolfram und Molybdän werden durch schmelzende oxydierende Salze wie Salpeter, Bisulfat oder Natriumsuperoxyd rasch gelöst, wogegen die Mineralsäuren nur Molybdän stetig, Wolfram hingegen sehr langsam angreifen. Ein sehr feiner Wolframdraht nahm z. B. durch 16stündige Erhitzung in einer Chromschwefelsäuremischung kaum an Gewicht ab.

Über die Dehnbarkeit von Wolfram und Molybdän in Drahtform und die Zugfestigkeiten der Drähte bringt **C. G. Fink** zahlenmäßige Angaben in **Metallurg. Chem. Eng. 1910, 340.**

Über das Wolfram und die Geschichte seiner Duktilität siehe **N. L. Müller, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 404.**

Von sämtlichen westeuropäischen Ländern ist Portugal am reichsten an Wolfram. Es lieferte 1914 1700 t Wolframit, während Spanien, das zweitreichste Land, nur 300 t brachte. Annähernd ebensoviel wurden in England und in Österreich gefördert. Von den rund 10 000 t Wolframit, die 1913 die Weltproduktion darstellten, gingen rund 4500 t nach Deutschland, das in derselben Zeit 800 t Wolframmetall ausführte. In den Vereinigten Staaten wurden 1917 6000 t Wolframkonzentrate gewonnen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, III, 269.)**

367. Wolframverwendung, Erzaufbereitung allgemein. — Wolframsäure.

Die vielseitige Anwendbarkeit des Wolframmetalles datiert von der Zeit seiner Reindarstellung und Zubereitung in Form von Draht und Blech. Ebenso wie das ihm eng verwandte Molybdän dient das Wolfram in erster Linie als Drahtmaterial der bekannten Wolframlampen, wobei die Fadenträger aus Molybdändraht an Stelle des bisher verwendeten 20proz. Platiniridiums erzeugt werden. Ebenso erreicht man durch Umwicklung von Alundumkörpern mit Wolfram- oder Molybdändraht höhere Temperaturen als mit Platinwiderständen in elektrischen Widerstandsöfen (vgl. Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1076**), und auch die aus den genannten beiden Metallen hergestellten Kontakte besitzen gegenüber anderen Metallkontakten den Vorteil hoher Schmelzbarkeit, Härte und Wärmeleitungsfähigkeit, geringer Abnutzbarkeit und wirkungsvoller elektrischer Leitfähigkeit auch dann, wenn sie oxydiert sind, da die niederen Oxyde ebenfalls den Strom leiten. Die hohe Schmelzbarkeit des Wolframs gestattet auch seine Verwendung als Platinersatz für Röntgenröhren-Antikathoden, die dann in den Brennpunkt der Röhre eingesetzt werden können, während beim Platin die Gefahr des Schmelzens vorliegt. Schließlich würde das Wolfram seines hohen Gewichtes wegen das weitaus beste Geschoßmaterial abgeben, wenn es nicht zu teuer wäre. **(W. D. Coolidge,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 58.)**

Wolfram erhöht die Härte und Zugfestigkeit des Stahles und kann ihm in großen Mengen, bis zu 18°, zugegeben werden, ohne daß der Stahl spröde würde. So legierter Stahl zeigt dann erhöhten permanenten Magnetismus und ist naturhart, so daß er sich in hervorragender Weise zur Herstellung von Schnelldrehstählen eignet.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten des in gewöhnlichen Säuren völlig unlöslichen, höher als irgendein Metall schmelzenden, Eisen und Nickel an Dehnbarkeit übertreffenden und doch nicht magnetischen Wolframs, dessen spez. Gewicht 70% höher ist als jenes des Bleies, ergeben sich durch seine Verwendung in elektrischen Apparaten in geschmiedeter Form an Stelle von Platin und Platiniridium, für Wolframöfen, die stundenlang eine Temperatur von 1600—1800° aushalten, als Wolframgaze zur Filtrierung von Kupferraffinerie-Bäderschlamm, für Röntgenröhren, völlig konstant bleibende Normalgewichte und für Wolframelemente, über deren Wirkungsweise **C. G. Fink** nähere Daten veröffentlicht. Schließlich dient das dehnbare Wolframmetall auch zur Herstellung von Thermoelementen, die zum Messen von Temperaturen dienen sollen, denen die Platin-Platinrhodium-Thermoelemente (Wolframmolybdäu) nicht mehr widerstehen, ferner auch zur Herstellung von Aufhängedrähten für Galvanometernadeln und Fadenkreuze in Fernrohren, da sich das Wolfram zu Drähten von 0,005 mm Dicke ausziehen läßt **(Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2462, u. 26, 549).**

Über die Verarbeitung der weitverbreiteten Wolframerze und die Eigenschaften und Anwendbarkeit des Wolframs berichtet **H. Leiser** in **Chem.-Ztg. 1911, 665, 685, 702 u. 714.**

Über die Verarbeitung der Eisenmanganwolframiate Ferberit, Hübnerit und Wolframit und das Calciumwolframiat Scheelit und die Konzentration der geschlemmten Wolframerze unter Zusatz von Kalkwasser, das ein leichteres Absetzen der schwerverarbeitbaren, tintenartigen Brühen bewirkt, siehe **H. C. Parmelee, Metallurg. Chem. Eng. 1911, 341.**

Experimentelle Untersuchungen über Aufbereitung von Monazit und Wolframit veröffentlicht **F. Freise, Metall u. Erz 11, 573 u. 587.**

Die mechanische Aufbereitung von Wolframerzen gestaltet sich wegen ihres hohen spezifischen Gewichtes sehr einfach. Schwierigkeiten bereitet dagegen ihre Trennung von dem begleitenden Kassiterit (Zinnstein). Die chemische Aufbereitung der mechanisch erhaltenen Konzentrate und die Darstellung von Wolframsäure wird durch Zersetzen mit Mineralsäuren, Bisulfaten oder am häufigsten durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter bewirkt. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus und erhält durch Fällung der kochenden Lösung mit Salzsäure aus dem neutralen Alkaliwolframat das Parawolframat $5\,Na_2O.\,12\,WO_3$, während die Silico- und Phosphorwolframate des Natriums in der Mutterlauge bleiben. Dieser Prozeß erfordert eine große Menge Reagenzien und außerdem treten leicht infolge teilweiser Löslichkeit der Niederschläge Verluste ein. Es wurden daher andere Vorschläge gemacht und zum Teil in die Praxis übergeführt. So kann man z. B. allerdings nur sehr reinen Wolframit mit Calciumcarbonat und Kochsalz aufschließen oder man verschmilzt mit Kaliumbisulfat oder mit Chlormagnesium bei 1200—1300°. Durch Zersetzung des Scheelits mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure erhält man als unlöslichen Rückstand die Wolframsäure, die entweder durch Verschmelzen mit Kaliumfluorid oder durch Verwandeln in das Oxytetrachlorid $WOCl_4$ und Zersetzen mittels Wassers aufgearbeitet wird. Zur Gewinnung des Metalles reduziert man ganz allgemein die Wolframsäure durch Wasserstoff oder durch Kohlenstoff im elektrischen Ofen, oder man er-

hitzt sie mit metallischem Zink oder leitet den elektrischen Strom im Vakuum durch Fädchen aus einem Amalgam von Wolframcadmium und Quecksilber, wobei die beiden Begleitmetalle verdampfen und das Wolfram zurückbleibt. Das Metall enthält stets etwas Kohlenstoff als Wolframcarbid. (**Chas. Baskerville,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 190.**)

Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion und Abtrennung des Wolframs von anderen Stoffen sind in **D. R. P. 330 987** beschrieben.

Die Aufarbeitung von Wolframerzen durch Glühen mit Alkali oder kohlensaurem Alkali und Quarzzuschlägen zwecks Gewinnung einer leichtschmelzbaren Schlacke, und die Darstellung des wolframsauren Salzes durch abermaliges Läutern der Schmelze unter Glaszusatz ist in **D. R. P. 32 360** beschrieben.

Zur Herstellung reiner Wolframsäure schließt man das gepulverte Erz unter Druck und bei hoher Temperatur mit Ätzalkalilaugen unter Zusatz von Ätzkalk auf und fällt die filtrierte Lösung fraktioniert aus. (**D. R. P. 221 062.**)

Zur Gewinnung von Wolframsäure erhitzt man das mit Kieselsäure (Quarz, Sand usw.) gemischte wolframhaltige Mineral in einem Strom von Tetrachlorkohlenstoff, fängt die Dämpfe in wässeriger Salpetersäure auf und erhält beim Abdampfen der Lösung die Säure direkt in reiner Form. (**D. R. P. 266 973.**)

368. Darstellung des Wolframs und ähnlicher Metalle.

Oxland beschrieb die Herstellung des Metalles um 1850 wie folgt: Die durch Behandlung des Wolframsalzes mit Salzsäure erhaltene gewaschene und getrocknete Wolframsäure wird mit schlechtem Öl oder Teer oder mit Kohle gemischt. Diese Mischung wird in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel 1 Stunde lang starker Rotglühhitze ausgesetzt. — Wolfram-Metall wird auch erhalten durch Vermischen des wolframsauren Natrons mit Kohlenpulver oder gepulverter Steinkohle und Rotglühen in einem mit Holzkohle ausgefütterten Tiegel. Beim Auslaugen bleibt das Metall zurück und die Lauge gibt durch Eindampfen kohlensaures Natron. — **Oxland** erhielt auch ein Patent auf die Anwendung von wolframsaurem Salz an Stelle der Zinnbeize in der Färberei.

Zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Erzen, Schlacken oder Aschen verschmilzt man die Rohstoffe etwa 30 Minuten mit überschüssigem Bisulfat allein und dann unter Zuschlag von Kalk oder Kalksalzen sowie Alkalichloriden, im ersteren Falle bei 300°, nach Zusatz der Zuschläge bei 800°, und erhält so alles Wolfram als Wolframsäure bzw. Natriumwolframat, die man dann reduzierend zu metallischem Wolfram verschmilzt. (**D. R. P. 141 811.**)

Zur Gewinnung von reinem Wolfram verschmilzt man die Erze unter Zusatz der zur Bildung der neutralen Sulfate der Fremdmetalle hinreichenden Menge Schwefelsäure mit Natriumbisulfat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, scheidet nach Entfernung der als Sulfate gelösten Fremdmetalle das Wolframsäurehydrat durch Säuren ab und reduziert es wie üblich zu einem Metall von 99% Reinheit. Man kann die Schmelze auch bis zur völligen Reduktion weiterleiten, das entstandene Sulfosalz des Wolframs auslaugen, es durch Säuren zersetzen, das erhaltene Wolframsulfid zum Oxyd abrösten und dieses reduzieren. (**D. R. P. 149 556.**)

Nach einer englischen Arbeitsweise erhitzt man das zerkleinerte, magnetisch gereinigte, geröstete Wolframerz im Gemisch mit Soda im Flammofen unter ständigem Rühren auf etwa 1000°, extrahiert aus dem feinen Pulver das Natriumwolframat mit kochendem Wasser, filtriert die Lauge von Kalk, Kieselsäure und suspendierten Eisen- und Manganoxyden, wobei auch etwa vorhandenes Zinnoxyd im Filterkuchen verbleibt, konzentriert die Laugen, calciniert die erhaltenen Krystalle, zersetzt das Natriumwolframat mit 6% Salpetersäure enthaltender Salzsäure ohne Wasserzusatz, filtriert, wäscht und trocknet die Wolframsäure, die in saurem Zustande nicht mit Eisen in Berührung kommen darf, und erhitzt ihr Gemenge mit Kohle in großen Tiegeln während 18 Stunden in Flammöfen. Man erhält so ein Produkt mit 98% Wolfram. Ferrowolfram wird in elektrischen 3-Tonnenöfen durch Verschmelzen des Erzes mit Kohle, Eisen und Flußmitteln erzeugt. (**Eng. Min. Journ. 100, 467.**) Vgl. **T. Sington, Zentralbl. 1920, IV, 129** und **G. Erhardt, Metallurgie 9, 441.**

Verfahren und Vorrichtung zum Reduzieren von Metalloxyden der Wolfram-, Vanadium-, Molybdän- und Chromgruppe bzw. der Haut oder dem Hammerschlag solcher mit Stahl legierten Metalle, bei dem die Oxyde und Kohlenstoff sich in getrennten Massen in einer Retorte befinden und die Reduktion des kein Reduktionsmittel enthaltenden Metalloxydes ausschließlich durch das in dem getrennt lagernden kohlenhaltigen Reduktionsmittel gebildete Kohlenoxydgas bewirkt wird, sind in **D. R. P. 246 182** beschrieben.

Über die Herstellung einiger schwerschmelzbarer Metalle, besonders des Wolframs, Molybdäns, Chroms, Siliciums und Bors aus den betreffenden Chloriden oder Oxychloriden durch Erhitzen eines Kohlenstabes in der Atmosphäre des Chlorides auf helle Rotglut, wobei sich die Kohle mit dem Carbid des betreffenden Metalles umhüllt, das dann durch Erhitzen in feuchtem Wasserstoffgas, nach Verbrennung des gesamten Kohlenstoffes, das reine Metall ergibt, siehe **J. N. Pring** und **W. Fielding** bzw. **Just** und **Hannamann,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 42.**

Zur Herstellung von Wolfram aus Scheelit erhitzt man das Calciumwolframat mit 12 bis 13% Holzkohle brikettiert in einem Graphittiegel 4—5 Stunden auf 1100—1200°, zerkleinert die erkaltete Masse, siebt durch ein 30—40-Maschensieb das Metall ab, laugt das Wolframpulver zur Entfernung des Kalkes mit verdünnter Salzsäure aus und wäscht es dann neutral. (**E. P. 16 562/1915.**)

Ein Verfahren zur Herstellung von chemisch reinem Wolframmetall für Leuchtfäden aus Wolframcarbidpulver ist dadurch gekennzeichnet, daß man es in einer Kohlenstofform bei höchster Hitze unter Beihilfe der Zentrifugalkraft zu einem homogenen Körper zusammenschmilzt, dem man den Kohlenstoff z. B. durch Tempern oder mechanisehe Bearbeitung entzieht. **(D. R. P. 306 364.)**

Zur Gewinnung des Wolframs und Urans behandelt man z, B. 75 Tl. Wolframoxyd (bzw. seine oder des Urans andere Verbindungen) mit der zur Reduktion unzureichenden Menge von 15—18 Tl. Calciumcarbid, setzt den Fehlbetrag auf 100 in Form von Ferrosilicium (7 bis 10 Tl.) zu und schmilzt im elektrischen Ofen nieder, wobei gegen das Ende des Schmelzvorganges nach Steigerung der Temperatur auf 1800—1900° Kalk zugesetzt wird. Es verbindet sich dann das Calcium als Flußmittel des zugesetzten Flußspates und der Kalk mit dem im reduzierten Metall enthaltenen Kohlenstoff wieder zu Calciumcarbid, das wiedergewonnen wird, und es tritt völlige Reduktion der Metallverbindung ein, ohne daß das Metall verunreinigende Bestandteile aufnimmt. **(D. R. P. 247 993.)**

Zur Herstellung von reinem krystallinischen Wolfram leitet man zugleich mit Wasserstoffgas bei hoher Temperatur Phosphorpentoxyddämpfe über das Wolframsäureanhydrid und entfernt so das gebildete Wasser im Entstehungszustande, wobei große und glänzende Krystalle mit einem Gehalt von 99,9% Wolfram erhalten werden. Die leicht preßbaren oder rollbaren, nicht zerbrechenden Krystalle eignen sich besonders gut zur Weiterverarbeitung auf Draht. **(D. R. P. Anm. F. 34 479, Kl. 40 a.)**

Bei der Herstellung von metallischem Wolfram durch Reduktion reiner Wolframsäure mit Wasserstoff von 80 Atm. Druck bei 550—600° bewirkt evtl. im Gas vorhandener Stickstoff zwar die Bildung von Metallstickstoffverbindungen, die jedoch durch Dissoziation im Vakuum entfernt werden können. **(D. R. P. 261 819.)**

Über die Gewinnung von Wolfram aus Wolframit, Titan aus Rutil, der 20,37% Silicium und 2,99% Eisen, ferner von Molybdän aus Molybdänsäuremineral, das 6,41% Fe, 3,24% Si und 0,64% C enthielt, durch Reduktion der in elektrisch geschmolzenen Kalk eingetragenen Mineralien mit Silicium siehe **B. Neumann, Z. f. Elektrochem. 1908, 69.**

Zur Gewinnung von Wolfram aus wolframhaltigen Zinnerzen verschmilzt man diese mit überschüssiger Soda und röstet die Masse dann zur Bildung zinnsaurer Salze, worauf man das Röstprodukt auslaugt und die Lauge einem Gefrierprozeß unterwirft, so daß die Soda auskrystallisiert, die wieder nutzbar gemacht werden kann, während das Wolframat der Lösung wie üblich aufbereitet wird. **(D. R. P. 306 427.)**

Zur Aufarbeitung von zinnhaltigen Wolframerzen entzieht man z. B. dem Wolframit das Zinn durch Behandlung mit Chlor und Chlorwasserstoffgas bei 600° und verflüchtigt sodann die Chloride von Wolfram, Eisen und Mangan durch Steigerung der Temperatur auf 1000°. Beim Auffangen der Dämpfe in verdünnter Säure resultiert Wolfram im Niederschlag, Eisen und Mangan gehen in Lösung. **(E. P. 176 428.)** Vgl. **A. P. 1 429 272:** Reinigung von zinnhaltigem Ferrowolfram mittels einer das Zinn lösenden Säure.

369. Elektrische und elektrolytische Wolframgewinnung, Wolframkörper. — Molybdänerzeugung.

Über Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, die man zu Lichtbogenelektroden gestaltet, um während des Stromschlusses Chlor gegen die Elektrodenspitzen zu leiten, so daß Metallchloride und Wolframsäure entstehen, siehe **D. R. P. 66 177.** Die Wolframsäure selbst soll dann, im Gemenge mit Kokspulver ebenfalls zu Elektroden geformt, beim Durchleiten des Stromes zu metallischem Wolfram reduziert werden, das in halbflüssigen Körnchen gewonnen wird.

Zur Erzeugung von 99,75—99,93 proz. Wolfram erhitzt man Stifte aus Wolframpulver im Vakuum in einer Wasserstoffatmosphäre elektrisch zur Weißglut und verwendet diese gehärteten und leitend gemachten Stifte unter denselben Bedingungen als Lichtbogenelektroden. Bei einer Stromstärke von 120 Amp. tropft das weiße, quecksilberartig glänzende Metall dann von den Elektroden herab. Die 2—5 g schweren Stückchen verändern sich an der Luft wenig, oxydieren sich beim Erhitzen an der Luft oberflächlich, verbrennen in Sauerstoff zu Wolframsäure und sind gegen chemischen Angriff so beständig, daß ein Gemenge von Salpetersäure und Flußsäure das geschmolzene Metall nur langsam auflöst und Chlor es erst bei Rotglut in Chloride überführt. In der Alkali-Salpeterschmelze löst sich das Metall leicht auf. **(L. Weiß, Z. f. anorg. Chem. 1909, 279.)**

Zur elektrolytischen Herstellung von metallischem Wolfram erzeugt man zunächst aus Wolframtrioxyd bei etwa 2000° ein elektrisch leitendes Gemisch niederer Oxyde, schmilzt diese in einer inerten Atmosphäre und elektrolysiert den Schmelzfluß mittels einer rotierenden Reinwolframkathode und einer sehr beständigen Anode, die man durch Sintern von Wolframpulver und niederen Wolframoxyden erzeugt. Bei der Elektrolyse bildet sich ein niederes Oxyd von geringem Widerstand, so daß der Stromdurchgang leicht vonstatten geht. **(A. P. 1 202 534/535.)**

Zur elektrolytischen Abscheidung von Wolframmetall verwendet man eine Lösung der Perwolframsäure, die man aus Wolframsäurehydrat und Wasserstoffsuperoxyd erhält in wässerigen oder organischen Lösungsmitteln. Die saure Lösung der Säure oder ihrer Salze liefert bei der Elektrolyse an der Kathode (Platin, Nickel oder Kohle) einen dauerhaften Überzug von Wolframmetall. Die Zersetzung der Perwolframsäure oder ihrer Salze, die beim Erhitzen oder

beim Stehen an der Luft recht rasch eintritt, wird durch die Elektrolyse beinahe gänzlich vermieden. **(D. R. P. 231 657.)**

Zur elektrolytischen Abscheidung von Wolfram, Chrom, Molybdän oder Uran löst man die Salze dieser Metalle, z. B. das Wolframchlorid WCl_6, in einem organischen Lösungsmittel, das entweder selbst stromleitend ist oder durch Aufnahme von die Leitung vermittelnden trockenen anorganischen Gasen (Salzsäure oder Ammoniak) leitend gemacht wird. Man löst z. B. dieses Chlorid in Aceton und elektrolysiert mit einer Kathode aus Kohle, Platin oder Nickel, auf der sich das auszuscheidende Metall festhaftend niederschlägt, wobei durch geeignete Anordnung der Elektroden, Anwendung entsprechender Ströme und Einhaltung nicht zu hoher Temperatur Sorge getragen werden muß, daß das Kathodenmaterial vor dem anodisch entwickelten Chlor geschützt wird. **(D. R. P. 237 014.)**

Verfahren und Vorrichtung zum elektrolytischen Schmelzen von Wolfram oder anderen hochschmelzenden Metallen sind in **D. R. P. 326 424** beschrieben.

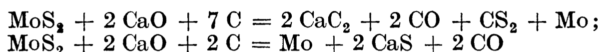
Die bisher in beliebiger Form z. B. als Unterbrecher starker elektrischer Ströme nicht herstellbaren Metallkörper aus Wolfram oder Molybdän werden in der Weise erzeugt, daß man die aus zusammengepreßtem Wolfram- bzw. Molybdänpulver hergestellten, kaum zusammenhängenden Metallkörper in einem von Wasserstoff durchflossenen elektrischen Kohlenofen zum vollständigen Sintern bringt, wobei die Einwirkung der glühenden Kohle auf die Metallkörper durch Unterlagen aus Magnesium-, Zirkon- oder Thoroxyd oder anderen sich schwer carbidisierenden Oxyden verhindert wird. **(D. R. P. Anm. 37 428, Kl. 40 a.)**

Herstellung von Hohlkörpern aus Wolfram oder anderen Chrommetallen oder ihren Legierungen durch Gießen eines Metallmassebreies in Gips- bzw. poröse Tonformen und folgendes Trocknen und Glühen. Man taucht die rotierende Form, um sie allmählich mit fester Masse zu überziehen, in einen Brei aus schon gesintertem Metall (um beim folgenden Glühen die Schwindung herabzusetzen) und Wasser, Sprit oder einer anderen leicht flüchtigen Flüssigkeit und sorgt dafür, daß der Brei keine Luftblasen erhält. Wenn durch Absaugen des Wassers eine dünne Massenschicht entstanden ist, gießt man die flüssige Masse ab und füllt neue nach und wiederholt dies, bis die gewünschte Wandstärke erreicht ist. Um dem anfangs sehr zerbrechlichen Metallkörper größere Festigkeit zu verleihen, umlegt man die Gipsform mit einem Gerüst stark gesinterter Stäbe und Bänder aus gleichem Metall, das dann beim elektrischen Sintern als Elektrode dient. **(D. R. P. 278 156.)**

Zur Herstellung widerstandsfähiger gepreßter Formkörper erhitzt man krystallinische Pulver harter hochschmelzender Metalle wie Wolfram, Molybdän oder Chrom zusammen mit einer entsprechenden Menge des gleichartigen amorphen Metallpulvers in oxydierender Atmosphäre, bis letzteres in krystallinische Form übergeht. **(D. R. P. 325 464.)**

Reine Molybdänprodukte erhält man nach **Norw. P. 34 454** durch Reduktion der Erze im Leuchtgasstrom, folgende oxydierende Röstung und Aufsammlung der flüchtigen Oxydationsprodukte.

Zur völligen Reduktion von Molybdänit und zur Gewinnung eines Metalles mit 93,8% Molybdän, 5,51% Eisen, 0,87% Kohlenstoff und 0,022% Schwefel erhitzt man im Sinne der Gleichungen



$$MoS_2 + 2\,CaO + 7\,C = 2\,CaC_2 + 2\,CO + CS_2 + Mo;$$
$$MoS_2 + 2\,CaO + 2\,C = Mo + 2\,CaS + 2\,CO$$

160 Tl. Molybdänit, 120 (112) Tl. Kalk und 84 (24) Tl. Graphit im Graphittiegel im elektrischen Flammbogenofen 43 Minuten mit einem Strom von 200 Amp. bei 55 Volt Spannung. Ein Überschuß von Kalk schadet nichts, ein Überschuß von Kohle führt zur Bildung von Molybdäncarbid. **(O. W. Brown,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 925.)**

Geschmolzenes Molybdän mit 98,5% Metallgehalt (neben Tonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure als Verunreinigungen) erhält man auch durch Entzünden von 80 g des aus Molybdäntrioxyd durch Reduktion im Wasserstoffstrom leicht erhaltbaren nicht flüchtigen Molybdändioxydes mit 21 Tl. Aluminiumpulver mittels einer Zündkirsche auf dem üblichen aluminothermischen Wege. **(H. Biltz und R. Gärtner, Ber. 1906, 3370.)**

Nach **Norw. P. 31 805** chloriert man das Molybdänerz bei Temperaturen über 240° nach dem Gegenstromprinzip und kondensiert das abdestillierende Molybdänchlorid.

Nach **D. R. P. 301 676** und **301 677** extrahiert man Gelbbleierz mit Schwefelalkalilösung und behandelt die erhaltene Alkalisulfomolybdatlösung zur Entschwefelung mit Eisenoxydhydrat oder besser mit einer oxydischen Bleiverbindung, wie sie im Gelbbleierze selbst vorliegt. Zweckmäßig läßt man die Schwefelnatriumlösung im Gegenstrom auf das Gelbbleierz einwirken, so daß dieses in den entfernteren Partien zugleich als Entschweflungsmittel dient. Arbeitet man nach dem Zusatzpatent mit unzureichenden Mengen von Schwefelnatrium, z. B. mit 12% Na_2S, so setzt sich das unveränderte Erz in derselben Operation mit dem gebildeten Alkalisulfomolybdat zu Alkalimolybdat um, das von dem gleichzeitig entstandenen Bleisulfid durch Filtration getrennt wird.

Zur Gewinnung von Molybdän erhitzt man die molybdänhaltigen Erze oder Konzentrate im Gemisch mit Wasser und einer nicht flüchtigen Alkalimetallverbindung, bis eine lösliche

Molybdänverbindung entstanden ist, filtriert dann und fällt im Filtrat die wertvollen Bestandteile aus. **(A. P. 1 399 554.)**

Nach **A. P. 1 403 477** laugt man die Molybdänerze oder -konzentrate zur Herauslösung der größten Menge des Metalles mit Alkalilauge aus, fällt mit Kalkmilch Calciummolybdat und schmilzt den erhaltenen getrockneten Niederschlag.

Zur Gewinnung von metallischem Molybdän glüht man Calciummolybdat, das man durch Brikettieren von Molybdäntrioxyd, kohlensaurem Kalk und Wasser enthält. **(Norw. P. 34 005.)**

Über die Gewinnung der Molybdänsäure aus Molybdänglanz durch Verschmelzen mit der vierfachen Menge Kalisalpeter siehe **Polyt. Notizbl. 1858, 268.**

370. Wolfram- und Molybdänlegierungen. Carbide, Silicide.

Zur Herstellung einer Wolfram-Molybdänlegierung erhitzt man das feucht gepreßte, getrocknete Gemisch der beiden Metalle in einer Wasserstoffatmosphäre auf 1200°. **(A. P. 1 377 982.)**

Zur Herstellung von Ferrowolfram erhitzt man Scheelit mit Kohle und Kalk und Schwefeleisen (letzteres als eisenhaltiger und kalkbindender Zuschlag) im elektrischen Ofen. **(D. R. P. 237 285.)** Nach demselben Prinzip des Hauptpatentes zur Herstellung des Ferrowolframs aus Calciumwolframat, Eisensulfid und Kohlenstoff kann man auch andere metall- oder metalloidsaure Verbindungen mit Metallsulfiden und Kohle im elektrischen Ofen verschmelzen. **(D. R. P. 240 989.)**

Bei der Herstellung von Blei-Wolframlegierungen in jedem Mischungsverhältnis setzt man den beiden Metallen vor der Erhitzung im Tiegel feinverteiltes Eisen zu. **(D. R. P. 299 052.)**

Eine sehr harte, besonders zur Erzeugung von Ziehsteinen dienende Legierung besteht aus 40—55 Tl. Wolfram (Molybdän), 30—40 Tl. Eisen (Mn, Co, Ni), 4—6 Tl. Titan (Zr, B, Si, Ur), 2—4 Tl. Kohlenstoff und etwa 2 Tl. Cermetall. **(D. R. P. 307 764.)** Die Härte dieser Werkzeug- oder Ziehsteinlegierung läßt sich dadurch weiter erhöhen, daß man den Wolframgehalt, der z. B. aus 33% Eisen, 5% Titan, 3% Kohlenstoff und 2% Cer bestehenden Legierung auf 57% erhöht. **(D. R. P. 310 041.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man der zur Herstellung von Ziehstein- oder Werkzeuglegierungen bestehenden Kombination noch etwas Chrom als Ferrochrom zu. **(D. R. P. 320 996.)**

Über Wolfram-Nickellegierungen siehe **R. Vogl, Z. f. anorg. Chem. 1921, 231.**

Eine Legierung aus 10% Molybdän, 2% Chrom, 0,5% Kohlenstoff und 0,3% Vanadium eignet sich zur Herstelluug von Dauermagneten. **(Chem.-Ztg. Rep. 1911, 56.)**

Molybdän- und Wolframcarbide wurden in einfacher Weise durch Behandlung der fein gepulverten Metalle im Kohlenoxyd- oder Methan-Wasserstoffstrom erhalten, und zwar bildeten sich bei 600° und 1000° aus Molybdän und Kohlenoxyd Mo_2C, bei 800° ein wechselndes Gemenge von MoC und Mo_2C_3. Aus Wolfram und Kohlenoxyd erhält man bei 1000° W_3C_4, bei 800° mit Methan-Wasserstoff (1 : 1) WC. Statt der Metalle können auch ihre Trioxyde verwendet werden. **(S. Hilpert und M. Orenstein, Ber. 46, 1669.)**

Zur Herstellung beliebig großer Stücke Wolfram- oder Molybdäncarbid erhitzt man das Gemenge des betreffenden Anhydrides oder Oxydes mit pulverförmiger Kohle in einem Kohlentiegel im Kohlenrohrwiderstandsofen, dessen Stromzuführungsklemmen ebenfalls aus Kohlenstoff bestehen, bis die Masse völlig geschmolzen ist. **(D. R. P. 286 184.)**

Zur Herstellung beliebig großer und geformter Gegenstände aus Wolfram- oder Molybdäncarbid erhitzt man das Carbidpulver in Kohlenformen, die man nach dem Zusatzpatent durch eiserne Matritzen ersetzen kann, worauf man die Formstücke in einer reduzierenden Atmosphäre bis fast zum Schmelzen der Carbide erhitzt. **(D. R. P. 289 066 und 292 583.)** Nach dem Zusatzpatent erhitzt man Wolframsäureanhydrid oder -oxyd im Kohlentiegel zum Schmelzen und pulvert das gewonnene Carbid möglichst fein. Das Pulver wird dann ohne jeden Zusatz in die Kohlenform bzw. Eisenform gepreßt, wobei beim folgenden Erhitzen bis dicht an die Schmelztemperatur des Carbides darauf zu achten ist, daß das langsame Erhitzen nur den die ganze Masse durchdringenden Krystallisationsvorgang bewirkt, nicht aber ein zweites Schmelzen des Carbides herbeiführt. **(D. R. P. 295 656.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent setzt man den Carbidformstücken bei der zweiten Erhitzung einige Prozent Molybdänoxyd, -metall oder -carbid zu, um ihnen das amorphe Gefüge zu geben, das zur Erzeugung von Ziehmatrizen, Schneidewerkzeugen, Bohrern usw. nötig ist. Das zugesetzte Molybdän dient übrigens nicht als Bindemittel, sondern ausschließlich zur Vermeidung der Krystallisation der Metallcarbide. Schließlich erhält man zwar ebenfalls amorphe Wolframcarbidkörper dadurch, daß man die zweite ständige Beobachtung und genaue Innehaltung einer bestimmten Temperatur erfordernde Erhitzung nicht bis zum Eintritt der Krystallisation durchführt, wodurch der Proceß vereinfacht wird. **(D. R. P. 295 726.)**

Neuerdings ist es gelungen in besonders konstruierten elektrischen Öfen, in denen eine höhere Temperatur erzeugt werden konnte, als man sie sonst erhält, 5 kg amorphes Wolframmetall innerhalb 15 Minuten zu reinem durchgeschmolzenen Carbid zu verschmelzen und ebenso Uran- und Titanmetall in hoher Reinheit zu gewinnen. Das gewonnene Carbid zeigte die Härte 9,8 und war

daher an Stelle des Diamanten zu Drahtziehsteinen oder als Besatz für Tiefbohrkronen verwendbar. Nach **H. Lohmann** ist zu erwarten, daß durch weitere Ausarbeitung eine noch härtere Legierung gewonnen werden kann. **(Elektrochem. Zeitschr. 26, 29.)**

Zur Herstellung von Molybdänsilicid erhitzt man 70 Tl. Molybdänsäure, 30 g Kieselsäure, 50 g Borsäureanhydrid, 106 g Kupfer und 120 g Aluminium zur Hälfte in Pulverform mit Kryolith als Flußmittel und Kalk als Verdünnungsmittel (zur Verhinderung zu heftiger Reaktion) im elektrischen Flammbogenofen, mahlt den entstandenen metallischen Klotz in einem eisernen Mörser und extrahiert das Pulver mit häufig erneuten Mengen Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. Dem Rückstand entzieht man mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure die freie Kieselsäure, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und erhält dunkle, metallisch glänzende Krystalle von der Zusammensetzung 62,4% Mo, 34,3% Si, 2,3% B und 1,1% Fe. Über die Eigenschaften des Silicides, das nach Abzug des zur Bildung von Eisensilicid nötigen Siliciums und des für das Bor erforderlichen Molybdäns der Formel $MoSi_2$ entspricht, siehe **O. P. Watts,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 926.**

Zur Herstellung von Siliciden des Wolframs, Molybdäns, Zirkons und anderer schwerschmelzbarer Metalle erhitzt man diese mit amorphem Silicium in den Atomgewichten entsprechenden Verhältnissen, im evakuierten Rohr auf 1100—1200° und erreicht so die direkte Vereinigung z. B. des Molybdäns mit Silicium, trotzdem ihre Schmelzpunkte bei 2100° bzw. 1900° liegen, in einfachster Weise. Die erhaltenen Silicide eignen sich zur Herstellung von Glühkörpern und für alle Zwecke, bei denen es auf schwere Schmelzbarkeit und bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien ankommt. **(D. R. P. 294 267.)** Nach dem Zusatzpatent erhitzt man das Komponentengemisch (mit Si oder auch B) zu Stäben gepreßt im evakuierten elektrischen Widerstandsofen mit einer Spannung von mindestens 100—130 Volt, wobei der Widerstand anfänglich recht hoch ist und sich dann plötzlich verringert, so daß unter Selbsterhitzung der ganzen Masse, die unter starkem Aufleuchten erfolgt, die Bildung des Wolframborides bzw. -silicides stattfindet. **(D. R. P. 295 547.)**

Zur Darstellung reiner Molybdänverbindungen behandelt man das Rohmaterial im Gegenstrom mit einer zur vollständigen Lösung des Molybdäns unzureichenden Salpetersäuremenge. **(Norw. P. 33 720.)**

371. Uran.

Deutschl. Uran-(Mo- u. a. -erze) 1/2 1914 E.: 11 223; A. (mit Wo-, Mo- u. a. -erzen): 1919 dz.

Über Vorkommen und Aufarbeitung der Uranerze und die Verwendung des Urans in der Stahl- und Glühstrumpfindustrie und seiner Salze in der Photographie, Glas- und Porzellanmalerei siehe **Katzer, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 57, 313.**

Das Uran = U = 238,5 kommt in den wegen ihrer Beziehungen zum Radium wichtigen Mineralien Uranpecherz (Pechblende U_3O_8 neben Bleiuranat, Joachimstal), Carnotit (Kaliumuranylvanadat, Australien, Kolorado), Autunit (Kalkuranglimmer, Böhmen, Sachsen, Cornwall usw.) und Chalcolith (Uranglimmer auf gleichen Fundstätten) vor und wurde 1789 von Klaproth aus der Pechblende in Form des Urandioxydes, das er für das Metall hielt, isoliert. Von Bedeutung ist das Uran, ein härtbares, beim Reiben funkendes, silberähnlich polierbares Metall, von großer Härte und schwerer Schmelzbarkeit (jedoch mit niedrigerem Schmelzpunkt als Wolfram und Vanadin), vor allem in Form seiner Verbindungen (Porzellan- und Glasfarben, Photographie, Medizin), aber auch in feinverteilter metallischer Form als Katalysator bei der Ammoniaksynthese und als Stahllegierungsmetall.

Stahl von mittlerem Kohlenstoffgehalt (0,25—0,45%) wird durch Uran, ohne an Zähigkeit zu verlieren, elastischer und erfährt eine Erhöhung der Bruchgrenze, ebenso auch der Härte, bei größerem Kohlenstoffgehalt wird jedoch die Zähigkeit vermindert. **(E. Polushkin, Zentralbl. 1920, IV, 711.)**

Zur Gewinnung von reinem zur Erzeugung von Uranstahl und zur Färbung von Glas geeigneten Urandioxyd reduziert man eine Uranverbindung im Gemenge mit Flußmitteln mit Kohle oder einem anderen Reduktionsmittel im Schmelzfluß, laugt aus, wäscht den Rückstand mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser und schließlich mit einer Säure. Liegt eine Verbindung des Urans mit Vanadium vor, so muß man ein Flußmittel verwenden, das mit dem Uran keine löslichen Verbindungen bildet. Man extrahiert dann ebenfalls die wasserlöslichen Stoffe, verschmilzt das rückbleibende Alkaliuranat mit Kochsalz und wäscht die Masse aus. **(A. P. 1 224 013 bis 1 224 014.)**

Über Darstellung des metallischen Urans, siehe **Peligot, Ann. d. Chem. u. Pharm. 149, 128.**

Die Herstellung von Uran durch Reduktion von Uranochlorid mit Natrium beschreibt **Cl. Zimmermann** in **Liebigs Ann. 216, 16.**

Das feingemahlene Uranerz (Uranoxydoxydul) wird in einem Flammofen geröstet und der Rückstand mit calcinierter Soda und etwas Natronsalpeter geglüht; die geglühte, erkaltete Masse wird mit heißem Wasser ausgelaugt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit arsenikfreier Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure behandelt. Die filtrierte Lösung wird mit einem Überschuß von Soda versetzt, wodurch kohlensaures Unranoxydnatron in Lösung geht

und alle sonstigen Verunreinigungen als Niederschlag in Rückstand bleiben. Aus der klaren Lösung wird mit Ätznatron das orangefarbige Urangelb (Uranoxydnatron) gefällt, ausgewaschen und getrocknet. — Über Uranoxyd (kohlensaures Uranoxydnatron) und dessen fabrikmäßige Darstellung siehe **Anthon, Dingl. Journ. 156, 207.**

Nach einer Beobachtung von **Iwanov** neigen Uranylnitratsalze zu Explosionen. Nach **L. W. Andrews** scheint es jedoch als würde die Ursache der Zersetzlichkeit jener Salpetersalze in Ätherresten zu suchen sein, die bei der Reinigung der Salze in ihnen verbleiben. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 413.)**

Die Aufbereitung von Uranrückständen von der Phosphorsäuretitration beschreibt **Laube** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 575.**

Vanadium, Tantal, Niob, Titan.

372. Vanadium. Literatur, Allgemeines, Gewinnung durch Laugung und Elektrolyse.

Fester, G., Die chemische Technologie des Vanadins. Stuttgart 1913. — Ephraim, F., Das Vanadin und seine Verbindungen. Stuttgart 1904.

Über reines Vanadin und seine Herstellung siehe **O. Ruff** und **W. Martin** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 49.**

Über die Chemie und Metallurgie des Vanadins, die Darstellung des Eisenvanadats und der Vanadinsäure, die elektrolytischen Verfahren und Fällungsmethoden, die Gewinnung des Ferrovanadins und die Gegenwart von Titan in Vanadinerzen, siehe auch **W. F. Bleecker, Metallurg. Chem. Eng. 9, 499.**

Über Versuche zur Trennung des Vanadiums von rohem Natriumuranat berichten **H. Barker** und **H. Schlundt** in **Metallurg. Chem. Eng. 14, 18.**

Über Vanadinerze und ihre Aufbereitung berichtet **H. Manz** in **Metall u. Erz 10, 379.**

Das Vanadium = V = 51 wurde 1801 von Del Rio aus dem mexikanischen Vanadinit (Chlorbleivanadat) hergestellt und als Erythonium bezeichnet. Dreißig Jahre später isolierte Serström aus schwedischem Eisen das neue Element Vanadium, dessen Identität mit dem Erythronium bald festgestellt wurde. Das sehr harte, glänzendweiße Metall, das von Salpetersäure und Königswasser in der Kälte, von Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze gelöst wird, an der Luft erhitzt zu Vanadinpentoxyd verbrennt und bei 1300° über 16% Wasserstoff absorbiert, dient vornehmlich zur Erzeugung von Edelstählen, in kolloidaler Form als Katalysator. Das Pentoxyd findet als Oxydationsbeschleuniger z. B. bei der Herstellung der Mellithsäure oder in der Anilinschwarzfärberei Verwendung.

Zur Abscheidung reiner Vanadinsäure aus den rohen kieselsäurehaltigen Alkalivanadatlösungen, wie man sie durch Auslaugung des Glühproduktes vanadinhaltiger Erze mit Soda und Kohle erhält, dampft man diese Laugen nach ihrem Einengen zur Krystallisation mit Wiederauflösen der Ausscheidung bis zur Sirupkonsistenz ein und fällt mit Schwefelsäure. **(D. R. P. 173 900.)**

Zur Extraktion von Vanadinerzen, die neben 14% Vanadinoxyd 50% Blei enthalten, schließt man das Material mit Soda und Kohle im Flammofen auf und gewinnt so neben silberhaltigem Blei eine Schlacke, die Natriumvanadat, sein Aluminat und Silicat neben Eisenoxyd enthält. Man bläst nun durch die geschmolzene Schlacke Luft durch, bis alles Vanadin oxydiert ist, granuliert die Schlacke, laugt sie dreimal mit Wasser aus und erhält so 95% des Vanadins als Vanadat, das mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wird, worauf man von der Kieselsäure filtriert, die Vanadatlösung konzentriert, mit überschüssiger Schwefelsäure fällt und auswäscht. Das Endprodukt enthält neben Vanadinsäure 5—8% fremde Stoffe. **(L. Guillet,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 145.)**

Zur Verarbeitung von Mineralien, die Vanadin, Molybdän, Wolfram und andere Metalle enthalten, deren höchste Oxydationsstufen in wässerigen oder schmelzflüssigen Lösungen von Alkalien oder Alkalicarbonaten löslich sind, werden die konzentrierten Alkalilösungen der zu gewinnenden Metalle mit Schwefelsäure genau neutralisiert, worauf man den Niederschlag filtriert und mit Sodalauge unter Beigabe eines Oxydationsmittels digeriert, um die Vanadate und Pervanadate zu lösen und von dem ungelöst bleibenden Silicium zu trennen. Durch erneute Schwefelsäurebehandlung in der oxydierenden Atmosphäre werden dann die betreffenden Metallsäuren, z. B. Vanadinsäure, gewonnen. Verschiedene Ausführungsformen sind in der Patentschrift und im Zusatz **D. R. P. 265 769** zu finden. **(D. R. P. 264 373.)**

Oder man entzieht dem gemahlenen Erz (1—2 mm Korngröße) mit kochender verdünnter Schwefelsäure das Vanadin und die anderen löslichen Metalle, dekantiert die geklärte Lösung in ein Ausfällgefäß und kocht nach Zusatz von Natriumchlorat bis zur völligen Fällung des Vanadins als rotes Hydroxyd. Dieses reine Hydrat wird gewaschen und bei entsprechend hoher Temperatur getrocknet, so daß nach Entfernung allen Hydratwassers reines Vanadinpentoxyd zurückbleibt, das man nach einem bekannten Verfahren zum Metall reduziert. Die saure

Flüssigkeit wird zur Lösung neuen Erzes benützt, wobei das vorhandene Chlorat insofern günstig wirkt, als es den Schwefel sulfidischer Erze zu leichtlöslichem Sulfat oxydiert. **(D. R. P. 266 220.)**

Zur Gewinnung des *Vanadins*, und zwar als reines Vanadinoxyd, frei von allen Metallverbindungen, löst man das Erz in Säure und behandelt es in dieser Lösung mit *Ammoniumpersulfat*. **(D. R. P. 270 346.)**

Zur Gewinnung *vanadinreicher Niederschläge*, die neben etwas Aluminium über 70% Vanadinoxyd enthalten, fällt man saure vanadinhaltige Lösungen nach der Reduktion des Vanadins bis zur dreiwertigen Stufe fraktioniert durch Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate starker Basen. Die stärker basischen zweiwertigen Elemente Eisen, Zink, Mangan oder Calcium bleiben in Lösung und evtl. vorhandenes Kupfer wird bei der Elektroreduktion in metallischer Form gewonnen. **(D. R. P. 289 245.)**

Zur Auslaugung von *Vanadinerzen* behandelt man das zerkleinerte Material mit einer wässerigen Lösung von Alkali*sulfid* oder -polysulfid oder -hydrosulfid bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur nach dem Gegenstromprinzip, und reinigt die erhaltene Lauge des Alkalivanadates durch Einleiten von Chlor oder durch Behandlung mit einem ähnlich wirkenden Oxydationsmittel. Die so in einfachster Weise aus Bleivanadat oder anderen Erzen erhaltene reine Natriumvanadatlösung wird dann in üblicher Weise auf Ammoniumvanadat oder Vanadinpentoxyd oder vanadinsaures Eisen verarbeitet. **(D. R. P. 294 932.)**

Zur Behandlung vanadinhaltiger Erze röstet man sie chlorierend, um Vanadat zu erzeugen, gewinnt hierbei Schwefelsäureanhydrid und Chlor, die man in Wasser auffängt und zur nochmaligen Laugung des das Vanadin in dreiwertiger Form enthaltenden ersten Rückstandes benützt, der dadurch ebenfalls in Vanadat übergeführt wird. Gegenüber der üblichen Laugung mit Wasser ergibt sich eine Mehrausbeute von 15%. **(A. P. 1 223 567.)**

Zur Gewinnung von wasserlöslichen Vanadiumverbindungen röstet man die Vanadinerze oder Verbindungen mit *Kochsalz*, einem relativ beständigen Alkalimetallsalz und schwefelhaltigem Material. **(A. P. 1 396 992.)**

Das praktisch allein verwendbare *Bleekersche* Verfahren der Extraktion von *Vanadin* aus Carnotit und vanadineisenhaltigen Sandsteinkonzentraten wird nach **S. Fischer** in folgender Weise ausgeführt: Man vermischt das Erz mit der nötigen Menge einer Lösung von *Ätzalkali* und Salz, dampft das Gemisch zur Trockne, wiederholt evtl. die Erhitzung unter Wasserzusatz und erhitzt dann weiter auf 200—300°. Besonders wenn man nicht vom Roherz, sondern von Konzentraten ausgeht, erhält man beim folgenden Auslaugen der Schmelze mit Wasser das Alkalivanadat in befriedigender Ausbeute, filtriert dessen Lösung, neutralisiert die Lauge mit Schwefelsäure, fällt mit Ferrosulfat und verschmilzt den getrockneten Niederschlag auf Ferrovanadin. Der beim Aufschließprozeß zurückbleibende uranhaltige Rückstand wird als solcher getrocknet und verkauft. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 251.)**

Zur Abscheidung von Vanadium, Uran oder Radium erhitzt man das betreffende Erz mit Sodalösung unter hohem Druck, entfernt die Alkalilauge, extrahiert den Rückstand mit Säure, filtriert und arbeitet den z. B. *vanadium*haltigen Schlamm wie üblich auf. **(A. P. 1 399 246.)**

Über die Herstellung von Vanadium aus Eisenerzen siehe **A. P. 1 359 473.**

Mineralien, die Eisen und Titan oder Vanadium oder beide Metalle enthalten, werden nach **D. R. P. 324 581** mit einem Lösungsmittel für die Metalle behandelt, worauf man die Lösung eindampft, wenn Titan vorhanden ist, den Trockenrückstand erhitzt, ohne jedoch die vorhandenen Metallverbindungen zu zersetzen, mit Wasser aufnimmt und aus der Lösung durch Erhitzen die *Titan*verbindungen ausfällt. Man filtriert dann, dampft die Lösung zur Trockne, röstet das Trockenprodukt zur Gewinnung von Eisenoxyden und löst aus dem Röstprodukt die *Vanadium*verbindungen heraus. Näheres in der Schrift.

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Vanadium verwendet man einen Elektrolyten, den man erhält, wenn man 1,75 Tl. Vanadinsäure durch Kochen mit 2 Tl. Ätznatron und 160 Tl. Wasser löst und 32 Tl. Salzsäure hinzufügt. Bei größerer oder geringerer Stromdichte als 1,9 bis 2,2 Amp. und einer Spannung von 1,88 Volt enthält der Niederschlag neben dem Vanadium auch noch dessen Oxyde. **(Sh. Cowper-Coles,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 375.)**

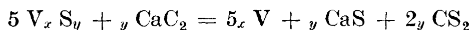
373. Vanadium und seine Legierungen thermisch, alumino- und elektrothermisch.

Das *Vanadium* und seine Bedeutung für die *Eisen- und Stahlindustrie* bespricht **A. Hänig** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 62, 215, 230, 243** u. **257.)**

Die Aufarbeitung eines 2,5—6% Vanadium enthaltenden Erzes durch Rösten mit Salz, Auslaugen und Behandlung des Rückstandes mit Eisensulfat, wobei man Eisenvanadat erhält, das frei von Kieselsäure ist, und mit einem Gehalt von 50—75% V_2O_5 im elektrischen Ofen zu Ferrovanadin mit 25—50% Vanadium und weniger als 1% Kohlenstoff reduziert wird, ist in **Elektrochem. Metallurg. Ind. 1906, 195** beschrieben.

Über die Gewinnung des Vanadiums aus einem südamerikanischen Erz, das 39,84% Vanadiumsulfid, Molybdän-, Nickel-, Eisensulfid, Kieselsäure und über 30% Schwefel enthält, und seine Aufarbeitung auf das bei 1375° schmelzende handelsfähige *Ferrovanadin* (2 Tl. Fe und 1 Tl. Vd) siehe **J. K. Smith,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1007.**

Zur Gewinnung von Vanadium aus sulfidischen Erzen reduziert man diese nach der Gleichung



$$5\,V_x\,S_y + {}_y\,CaC_2 = 5_x\,V + {}_y\,CaS + 2_y\,CS_2$$

mit Calciumcarbid oder einem Gemenge von Calciumoxyd und Kohle im elektrischen Ofen. **(A. P. 893 128.)**

Zur Herstellung von Vanadium nach dem Thermitverfahren erhitzt man Vanadinpentoxyd und 69 Tl. Calcium (3 Atome) mit 31 Tl. Aluminium (2 Atome) in einer das Thermitgemenge umgebenden, völlig kieselsäurefreien Flußspatumhüllung in einer Blechbüchse und erhält so 94proz. Vanadium. Mit Aluminium allein gelang es **R. Vogel** und **G. Tammann** 99,07proz. Vanadium zu erzeugen, wobei allerdings der Zufall darüber entscheidet, ob man einen guten Regulus oder nur oxydreiche Schlacken erhält. **(W. Prandtl und B. Bleyer, Z. f. anorg. Chem. 1909, 217 u. 225.)**

Zur Darstellung von Vanadin auf aluminothermischem Wege geht man von dem aus dem Pentoxyd durch Reduktion leicht erhaltbaren Trioxyd aus, erhitzt dieses im Gemenge mit Aluminiumspänen und etwas Kohlenstoff auf dunkle Rotglut und leitet die Reaktion dann durch Zündmischung ein. Man erhält so ein von Sauerstoff, Kohlenstoff und Aluminium fast freies Vanadin. **(D. R. P. Anm. R. 31 259, Kl. 40 a.)**

Zur Gewinnung von Eisenlegierungen des Vanadiums behandelt man das Erz mit Schwefelsäure und verschmilzt die erhaltene Vanadiumsäure, ein dunkles, bräunliches, beim Schmelzen bräunlichrot bis gelbes Produkt mit Hammerschlag und Aluminium in einem mit Magnesit ausgekleideten Eisenblechtiegel zu Ferrovanadium, das 66% kohlenfreies Eisen enthält, wesentlich niedriger schmilzt als Eisen und Stahl und sich daher leicht mit ihnen legieren läßt. Diese Legierungen zeichnen sich zum Teil durch hervorragende Eigenschaften aus. So genügen z. B. 0,2% Vanadium, um die Festigkeit des Gußeisens um 10—25% zu erhöhen. Es werden in dem Spezialfall, den **F. W. Brady** in **Mines a. Minerals 32, 106** beschreibt, zwei Sorten dieser Legierung hergestellt, von denen die eine, leichtschmelzende 10—16% Kieselsäure, 6—10% Mangan und 2—5% Aluminium enthält, während die andere mit weniger als je 2% Kieselsäure und Aluminium dargestellt wird.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Vanadin und dessen Legierungen verwendet man aus Vanadinoxyd, Kohle und geschmolzenem Fluorcalcium bestehende Anoden in einem schmelzflüssigen Fluorcalciumbade, dem man zur Einleitung und während des Fortganges der Elektrolyse zeitweilig geringe Mengen eines leicht zersetzbaren Metallfluorides zugibt, wobei zweckmäßig die Fluorverbindung jenes Metalles gewählt wird, das mit dem Vanadin legiert werden soll. Das Verfahren beruht auf dem hohen Leitungsvermögen des Vanadintrioxydes und der Leichtigkeit der Bildung von Vanadintrifluorid. Man arbeitet mit Kathoden von kleinerem Querschnitt als die aktive Anodenoberfläche ist (wegen der hohen Schmelztemperatur des Vanadins), mit einer Spannung von 10—15 Volt und mit einer Stromdichte, die für die Anode zwei und für die Kathode 6 Amp. beträgt. **(D. R. P. 153 619.)**

Silicium und Vanadin mischen sich in dem Konzentrationsintervall von 0—60% V in allen Verhältnissen und geben sehr spröde Reguli, aus denen beim Schleifen lange Nadeln der Verbindung VSi_2 herausbrechen, die so hart sind, daß sie reines Silicium ritzen. Nickel und Vanadin, in den Mengen von 0—36% V, sind ebenfalls in allen Verhältnissen mischbar und geben Legierungen, die mit 12% V niedrigerhaltige Vanadinlegierungen ritzen. Kupfer und Vanadin sind in dem Konzentrationsgebiete von 0—21% V nicht mischbar, während Nickel und Bor in dem Gebiete 0—23% B 4 stabile und 1 instabile Verbindungen geben. **(H. Giebelhausen, Z. f. anorg. Chem. 91, 251.)**

Zur Herstellung von Vanadiumsilicid reduziert man ein Gemisch von 10 Tl. Vanadinsäure oder besser noch weniger flüchtiges Vanadintrioxyd und 1 Tl. Kieselsäure mit 3 Tl. Koks im elektrischen Ofen bei einer Stromdichte von 200 Watt pro qcm des wirksamen Elektrodenabschnittes. Leichter gestaltet sich die Fabrikation des Doppelsilicides von Eisen und Vanadium durch Reduktion des Vanadiumtrioxyds mittels angereicherten 60proz. Ferrosilicides. **(G. Gin, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1268.)**

Über das Vorkommen von Vanadin als Carbid im Roheisen und im Vanadinstahl, siehe **P. W. Shimer,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 251.**

374. Tantal. Eigenschaften, Verwendung.

Eine zusammenfassende Besprechung der Geschichte des Tantals, seiner Eigenschaften und Verwertung von **H. Heller** findet sich in **Prometheus 1918, IV.**

Über das Vorkommen von Tantal und Niob siehe die umfassenden Tabellen von **J. Schilling** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 883.**

Über Vorkommen, Zusammensetzung und Handelswert der Tantalmineralien, ferner über die Gewinnung des Metalles und seine Verwendung siehe **P. Breuil, Gén. civ. 1908, 7 u. 25.**

Über das Tantal und seine Eigenschaften, seine Verbindungen mit Stickstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Eisen, Silber, Quecksilber, Molybdän, Wolfram, Kohlenstoff, Säuren und Alkalien, ferner über die Tantallampen siehe **W. v. Bolton, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1536.**

Tantal wurde im Jahre 1802 von Ekeberg in Mineralien aus Finnland und Schweden entdeckt und von diesem so benannt. Ein Jahr vorher hatte der Engländer Hatchett in einem aus Nordamerika stammenden Mineral das Oxyd eines neuen Elementes gefunden, daß er als Columbium

bezeichnete. Dieses ist mit Tantal nahe verwandt und wurde später Niob genannt. Tantal kommt in der Natur meist mit Niob vor, und zwar in den Mineralen Tantalit und Columbit, den Eisensalzen der Niob- bzw. der Tantalsäure, von der Formel $Fe(NbO_3$ oder $TaO_3)_2$. Die Minerale finden sich hauptsächlich in Amerika und Australien, kommen aber auch sonst in kleinen Mengen auf der ganzen Welt vor, so z. B. in Europa besonders in Skandinavien. Das reine Oxyd wird aus dem Erz in der Weise gewonnen, daß man dieses mit Kaliumbisulfat bis zur vollständigen Lösung schmilzt, worauf man die Schmelze mit Wasser aufnimmt; die unlösliche Tantalsäure, die mit Eisen, Zinn, evtl. Wolfram verunreinigt ist, setzt sich ab. Durch Behandeln mit Schwefelammonium und dann mit Salzsäure erhält man hieraus leicht die reine, weiße Säure. Aus dieser reines, oxydfreies Tantal zu gewinnen war zunächst sehr schwierig. Werner von Bolten stellte zuerst durch trockene Elektrolyse aus dem braungefärbten Tantaltetroxyd ein duktiles Metall her, das einen Schmelzpunkt von etwa 2700° C hat. Da die elektrische Darstellung zu umständlich war, arbeitete er ein anderes Verfahren aus, das noch heute gebräuchlich ist, und zwar stellte er das Metall aus Tantalkaliumfluorid durch Reduktion mit Natrium her und unterwarf das schwarzgraue Metallpulver einem Schmelzprozeß im elektrischen Vakuumofen. Auf diese Weise erhielt er einen metallisch glänzenden Regulus von reinstem Tantal.

Das Tantal (Ta = 181,5) bildet ein platingraues Metall vom Schmelzpunkt 2850° und der Dichte 16,6. Es wird durch Halogene, besonders Fluor, und ferner von Flußsäure angegriffen, in allen übrigen Säuren ist es unlöslich, verhält sich im übrigen ähnlich wie Niob. An der Luft erhitzt läuft es zuerst gelb, bei 400° blau, bei 600° grauschwarz an. Höher erhitzt überzieht es sich mit einer weißen Oxydschicht. Gegen Wasserstoff ist es empfindlich.

Tantal nimmt beim Erhitzen das 740fache seines Volumens an Wasserstoff auf, von dem sich 550 Teile durch Glühen im Vakuum wieder entfernen lassen, während der Rest erst durch Schmelzen des Metalles ausgetrieben werden kann. Die Tantal-Wasserstofflegierung ist krystallinisch, spröde und pulverisierbar und besitzt gegenüber dem reinen Metall den 2,1fachen elektrischen Widerstand. **(M. v. Pirani, Z. f. Elektrochem. 1905, 555.)** Bei Glühhitze bildet das Tantal im Stickstoffstrom Nitride.

Das Metall, das wegen seines hohen Schmelzpunktes und wegen der hohen Duktilität zu Glühlampenfäden (0,02 mm Dicke) verwendet werden kann **[403]** zeigt bedeutende Zähigkeit und Zerreißfestigkeit (90 kg/qmm) und hat den Vorzug, daß es nicht rostet und von Säuren und der Flamme nicht angegriffen wird, so daß man es bei Rotglut sterilisieren kann. (Chirurgische Instrumente.)

Die Härte des Tantals geht aus folgendem Versuch hervor: Läßt man auf ein 1 mm dickes, durch Hämmern von rotglühendem Tantalmetall erhaltenes Blech während 72 Stunden ununterbrochen einen Diamantbohrer, der 5000 Umdrehungen in der Minute macht, einwirken, so erhält man unter starker Abnutzung des Diamantbohrers nur eine kleine Mulde von etwa 0,25 mm Tiefe.

Elektrochemisches Verhalten: Es wird als Anode in verdünnter Schwefelsäure fast momentan für den Strom undurchlässig, da es sich sofort mit einer isolierend wirkenden feinen Oxydschicht überzieht. Aus diesem Grunde ist es geeignet zur Herstellung elektrischer Umschalter, mittels welcher man Wechsel- in Gleichstrom verwandeln kann, da der Strom nur in einer Richtung durchgeht und ausgeschaltet ist, so oft die Tantalelektrode Anode wird.

Das Tantalmetall eignet sich als Platinersatz **[363]** auch zur Herstellung von chirurgischen und besonders zahnärztlichen Instrumenten. Wegen seiner Härte und Elastizität dient es auch zur Herstellung von Schreibfedern und kann daher Goldfedern ersetzen. Da es sich vollständig unmagnetisch verhält, verwendet man es auch in der Uhrfedernfabrikation, ferner zur Herstellung der Grammophonstifte, Kochschalen für chemische Zwecke, unveränderlicher Normalgewichte und schließlich zur Verarbeitung auf harte Spezialwerkzeuge. **(M. v. Pirani, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2017.)** Vgl. **Baumhauer,** Das Tantal und seine Verwertung **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 99, 41).**

375. Tantalgewinnung, -härtung, -reinigung. — Niob.

Zur Herstellung reinen Tantals führt man die Oxyde in Fluoride über und reduziert diese mit Natrium, da die Reduktion mit Wasserstoff bei sehr hoher Temperatur nur schwierig ausführbar ist und Kohle als Reduktionsmittel das gebildete Metall verunreinigt. Besser noch reduziert man die Tantalsäure mit Kohle, die nicht im Überschuß vorhanden sein darf, so daß Kohlensäurebildung vermieden wird, und leitet während der Reduktion Wasserstoffgas über, das beim folgenden Schmelzen der Metallmasse im elektrischen Vakuumofen völlig wieder ausgetrieben wird. **(D. R. P. 216 706.)**

Zur Herstellung homogener Körper aus Tantal oder anderen schwerschmelzbaren Metallen erhitzt man die aus dem Metallpulver durch Zusammenpressen oder -sintern erhaltenen festen Körper zwischen Tantalklemmen im Vakuum im elektrischen Strom. **(D. R. P. 152 848.)** Nach dem Zusatzpatent schmilzt man das Tantal im elektrischen Lichtbogen zwischen zwei Elektroden, deren eine aus Tantal besteht, während die zweite zur Metallfläche ausgebildet die Verdampfung des im Lichtbogen geschmolzenen Metalles verhindert. Dieses zweite Metall besteht zweckmäßig aus Silber. Nach einer weiteren Ausführungsform arbeitet man im Gleichstromlichtbogen, für den Tantal als positive Elektrode dient. **(D. R. P. 152 870 und 153 826.)**

Das Metall kann durch Beimischung von höchstens 0,5% Kohlenstoff gehärtet werden, 1% C führt bereits zu einer spröden Legierung. Oder man setzt ihm in der Menge bis höchstens 1% andere Metalloide oder Metalle wie Silicium, Aluminium, Zinn oder Titan zu, bzw. schmilzt bei Gegenwart von Sauerstoff oder läßt das Metall Wasserstoff aufnehmen, bis es die genannte Menge der Gase enthält. **(D. R. P. 171 562.)**

Zur Oberflächenhärtung von Tantalmetall, z. B. mit Sauerstoff, der auf elektrolytischem Wege oder durch Erhitzen an der Luft zur Wirkung gebracht wird, rauht man die Oberfläche vor der Härtung, bearbeitet das Stück nachträglich durch Pressen oder Walzen und härtet abermals, um die bei der Bearbeitung bloßgelegten Stellen ebenfalls zu härten. Man erhält so ein Material, das auch in Form dünnster Scheiben äußerste Härte besitzt und daher zu Feilendecken, Diamant- oder Schmirgelscheiben und ferner auch zur Herstellung zahnärztlicher Separierscheibchen dienen kann. **(D. R. P. Anm. S. 26 357, Kl. 48 d.)**

Zum Reinigen von Tantalmetall entfernt man die Verunreinigungen in einem im Vakuum oder in einer indifferenten Atmosphäre gebildeten, zwischen der Rohmetallanode und der Reinmetallkathode gebildeten Lichtbogen. Die Verunreinigungen und besonders die Oxyde verdampfen viel leichter als das Metall. **(D. R. P. 155 548.)**

Die Legierungen des Tantals mit mehr als 5% Molybdän oder Wolfram sind sehr hart, spröde und brüchig, unter 5% jedoch duktil, und zu Draht von 0,1 mm Durchschnitt ausziehbar. Dieselben Drähte liefert das Tantal in Legierungen mit höchstens ½% Kohlenstoff, während größere Mengen des Kohlenstoffes auch hier Sprödigkeit und schlechte Walzbarkeit erzeugen. Tantal ist äußerst widerstandsfähig gegen alle Säuren und auch Flußsäure greift es sehr träge an, das Metall löst sich jedoch in ihr, sobald man es mit Platin in Berührung bringt, unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und -okklusion. Wässerige Alkalilaugen wirken auch in der Siedehitze nicht ein, und nur mit schmelzenden Alkalien zerfällt das Metall zu krystallähnlichen Klumpen. **(W. v. Bolton, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1540.)**

Das Niob = Nb = 93,5 wurde als reines, mattgraues, glänzend polierbares Metall von der Dichte 12,7 und dem Schmelzpunkt 1950° aus Niobmineralien (Pyrochlor, Niobit, Samarskit u. a.) erst 1905 von W. v. Bolton gewonnen. Es wird in reiner Form nur von Flußsäure angegriffen und bildet in der Alkalischmelze Niobate.

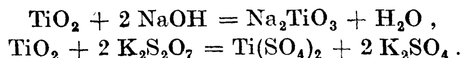
Zur Herstellung größerer Mengen metallischen Niobs reduziert man Niobpentoxyd nach dem aluminothermischen Verfahren und verflüchtigt das in dem Regulus enthaltene Aluminium im Flammbogen eines elektrischen Vakuumofens. Die Eigenschaften des so gewonnenen reinen Metalles und die Darstellung von Metallfäden aus Niob beschreibt **W. v. Bolton** in **Z. f. Elektrochem. 1907, 145.**

376. Titan. Literatur, Allgemeines, Verwendung.

Titan wurde 1789 von William Gregor und 1795 von Klaproth, der dem Metall den Namen gab, entdeckt. Es kommt ziemlich selten vor, meist als Dioxyd TiO_2: Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal) und Brookit (rhombisch), auch als Titaneisen oder Ilmenit $FeTiO_3$ und titansaures Calcium: Perowskit $CaTiO_3$.

Ganz rein ist Titan kaum darzustellen. Aus dem Rutil durch Reduktion mit Kohle gewonnen, ist es an Kohlenstoff gebunden. Ziemlich rein erhält man es aus Rutil durch Umsetzung mit Kaliumbifluorid und Reduktion mit Kalium, Magnesium oder Aluminium. Auch auf elektrolytischem oder aluminothermischem Wege oder aus Titantetrachlorid durch Reduktion mit Natrium kann man es darstellen.

Titan = Ti hat das Atomgewicht 48,1, spez. Gewicht = 4,5. Schmelzpunkt 1800—1850°. Es ist ein graues, sehr sprödes und hartes Metall, verbrennt beim Erhitzen an der Luft bei ca. 1200° zu Oxyd und im Stickstoffstrom zu Nitrid TiN. Es zersetzt in der Hitze Wasser und löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure. Titan tritt zwei- und dreiwertig auf in basischen Oxyden (TiO und Ti_2O_3), von denen schwarz oder braun, resp. grün oder violett gefärbte Salze existieren. Ein Titanperoxyd TiO_3 bildet sich unter Gelb- bis Orangefärbung der Flüssigkeit, wenn man eine Titanlösung mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Diese Reaktion dient als Nachweis von Titan einerseits und H_2O_2 andrerseits. Am wichtigsten ist das Titandioxyd mit vierwertigem Titan. Als Basenanhydrid bildet es Salze wie das Titantetrachlorid $TiCl_4$, eine rauchende Flüssigkeit, die sich an der Luft in HCl und Titansäure spaltet und dargestellt wird durch Überleiten von Chlor über ein glühendes Gemisch von TiO_2 und Kohle. Als Säureanhydrid gehört TiO_2 zu der Orthotitansäure $Ti(OH)_4$ und der Metatitansäure $TiO(OH)_2$. Die Titansäure bildet titansaure Salze (Titanate), z. B. $FeTiO_3$. Titandioxyd ist in Säuren fast unlöslich, nur von Fluorwasserstoffsäure wird es leicht zu Titanfluorid gelöst. Um Titandioxyd aufzuschließen schmilzt man es mit Alkalien, wobei es in lösliches Titanat übergeht, oder man führt es durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat in lösliches Titansulfat über.



$$TiO_2 + 2\,NaOH = Na_2TiO_3 + H_2O\,,$$
$$TiO_2 + 2\,K_2S_2O_7 = Ti(SO_4)_2 + 2\,K_2SO_4\,.$$

Verwendung von Titan. Titan wird als Zusatz zum Stahl benutzt, um Bruchfestigkeit und Zähigkeit bei Gegenständen, die großer Schlag- und Stoßeinwirkung ausgesetzt sind, zu er-

höhen (Klaviersaiten enthalten 0,5% Ti). Man erzeugt zu diesem Zwecke Ferrotitan aus Rutil. Ferrosilicium und Kohle im elektrischen Ofen (etwa mit 33,7% Ti, 43,69% Fe und 14,23% Si), oder auch nach dem Goldschmidtschen Verfahren ein Ferrotitan mit 20—25% Ti oder ein Material mit niedrigerem Titangehalt (10—15%) durch Zusammenschmelzen von titanhaltigen Eisenerzen und reduzierenden Mitteln im Hochofen oder Tiegel. Dieses Ferrotitan wird dann dem Stahl bei der Bereitung zugesetzt. Mangantitane mit 30—35% Ti, oder Legierungen, gewonnen aus Titansäure und den Oxyden von Zink, Zinn, Blei oder Mangan durch Reduktion mit Aluminium im Windofen, setzt man auch dem Kupfer zur Verbesserung zu. Gemische aus Eisen- und Titancarbiden, Titaniden und metallischem Titan werden wegen ihrer reduzierenden Wirkung zur Desoxydation und Entgasung von Metallen benutzt. Sie entstehen im elektrischen Ofen aus Titaneisenerzen und Kohle.

Über die Verwendung von Titan als Desoxydationsmittel bei der Eisen-, Stahl- und überhaupt Metallgießerei, da es auch die Oxydverbindungen aus dem Kupfer entfernt, siehe **Stahl u. Eisen 1908, 1286.**

Im Stahlbereitungsprozeß soll Titan nach Einwirkung von Ferrosilicium und Mangan die letzten Spuren von Gasen entfernen, sollte also dem geschmolzenen Metall außerhalb des Ofens zugesetzt werden. Das Titan hat die besonders wertvolle Eigenschaft, Schwefel und Phosphor der Stahlschmelze anzugreifen, ihren schädlichen Wirkungen entgegenzuwirken oder sie zu entfernen, und deshalb verbessert dieser Zusatz den Stahl ganz bedeutend. (**E. F. Lake,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 122.**)

Ein Verfahren zum Entgasen schmelzflüssiger Metalle durch Zusatz von Titan in Gegenwart von Kohlenstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig organische Stoffe, z. B. Kohlenhydrate, mit einführt, deren feinverteilt abgeschiedener Kohlenstoff die Bindung zwischen dem Titan und Stickstoff (Bildung von Cyanstickstofftitan) befördert. Die lebhafte Gasentwicklung reißt zugleich die Verunreinigungen an die Oberfläche der Schmelze. **(D. R. P. 148 951.)**

Das zur Reinigung von Metallen benutzte Titancarbid hat den Nachteil, schwerlöslich und mit elementarem Titan oder Silicium verunreinigt zu sein, so daß es nicht voll zur Wirkung gelangt. Man bereitet daher aus dem zu reinigenden Metall mit Titanoxyd und überschüssigem Kohlenstoff ein Metallbad, dessen Temperatur man so hoch stellt, daß bei genauer Regelung des Verfahrens das Titanoxyd zu Titancarbid reduziert wird, worauf man das Bad schnell abkühlt. Das erhaltene Produkt dient dann als Zuschlagmasse und enthält das Carbid in löslicher und reduzierbarer Form. **(D. R. P. 292 470.)**

In einer Reihe von Patenten der Titanium Alloy Manufacturing Co. (und **A. J. Rossi**) ist die Verwendung von Titan als Legierungs-, Raffinations- und Härtungsbestandteil von Legierungen geschützt. Auszüge dieser amerikanischen Patente finden sich in **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 399.**

377. Titanmetall, -legierungen, -verbindungen.

Über die Verhüttung eines 9% Titansäure enthaltenden Eisensandes zur Erzielung einer auf 52% Titan angereicherten Schlacke berichtet **J. A. Heskett** in **Enginering 109, 875.** Es sei erwähnt, daß bei der Verhüttung gewisser, besonders neuseeländischer Titaneisensande der Übelstand auftritt, daß von zwei sich bildenden Schlackenschichten die schwerere, titanreichere die Öfen stark anfrißt. (**R. Durrer, Stahl u. Eisen 40, 938.**)

Zur Herstellung von geschmolzenem Titan erhitzt man sein Oxyd mit Kohle bei so hoher Temperatur, daß es nicht als Pulver, sondern in regulinischer Form entsteht, wodurch es leichter der Einwirkung des Stickstoffs entzogen wird bzw. evtl. gebildete Titanstickstoffverbindungen durch die Höhe der Temperatur wieder zersetzt werden. Das erhaltene Metall wird als solches oder in Form von Legierungen mit Eisen oder Nickel gewonnen. Zur Herstellung der Eisenlegierung setzt man dem geschmolzenen Eisen in den gewünschten Verhältnissen Stücke aus Titanoxyd und Kohle zu, die man durch Brikettierung der Bestandteile und sorgfältiges Trocknen der Formlinge gewinnt. **(D. R. P. 82 282.)**

Zur Gewinnung des Titans aus Titan-Eisenerzen, die neben 72—75% Eisenoxyd 20—25% Titanoxyd enthalten, erhitzt man die Erze mit der zur Reduktion des Eisenoxydes und der Kieselerde nötigen Kohlenmenge, setzt so viel Kalk zu, daß ein basisches Titanat entstehen kann und erhitzt bis zur Vollendung dieser Reaktion. **(D. R. P. 126 091.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Titan aus seinen Sauerstoffverbindungen elektrolysiert man sie in einer Rotglutschmelze von Erdalkalihalogensalzen, laugt die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser und verdünnter Salzsäure aus, schlämmt evtl. das Metall ab und calciniert die abgelaugten Salze zwecks Wiederverwendung. **(D. R. P. 150 557.)**

Zur Gewinnung von metallischem Titan schließt man den natürlichen Rutil durch Schmelzen mit Kaliumbifluorat auf und krystallisiert die Schmelze nach Verflüchtigung der vorhandenen Kieselsäure in Bleischalen um. Das reine Kaliumtitanfluorid wird dann zweimal mit metallischem Natrium reduziert, worauf man das Schmelzprodukt zuerst mit absolutem Alkohol und dann mit Wasser extrahiert. Durch Reduktion des Salzes mit Aluminium erhält man ebenfalls ein metallisches, den elektrischen Strom gut leitendes Produkt, das mit 10—15proz. Salzsäure gereinigt, in kleine silberglänzende, gegen konzentrierte Salz- und Salpetersäure, sowie gegen Königswasser unempfindliche Krystallblättchen zerfällt. Dieses neben 45,17% Aluminium und 1,31% Silicium

53,72% Titan enthaltende Produkt, oder das tiefschwarze bei der Natriumreduktion erhaltene Metall mit 85,65% Titan wird nun in Stiftform zur Erzeugung eines Lichtbogens im Vakuumofen benützt, wobei man die entstehenden Schmelzkuppen jedesmal abkneift und so Titankörner erhält, die neben 2,78% Aluminium, 0,42% Kohlenstoff und 1,07% Wasserstoff, 95,40% Titan enthalten. In dieser Form schmilzt das Metall bei 2200—2400° und ist sehr spröde, jedoch so hart, daß es Glas und Stahl ritzt. **(L. Weiß und H. Kaiser, Z. f. anorg. Chem. 1909, 345.)**

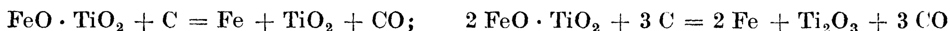
Metallisches Titan von großer Reinheit erhält man auch durch Reduktion von *Titantetrachlorid* mit metallischem Natrium. **(M. A. Hunter.)**

Zur Herstellung von *Titanzink* und *Titanzinn* verschmilzt man die Oxyde des Titans und Zinks bzw. Zinns zusammen mit metallischem Aluminium und schlackenbildenden Flußmitteln in einem Tiegel, wodurch die Oxyde reduziert werden und man die gewünschten Legierungen erhält, die zur Herstellung gesunder Messing- und Bronzegüsse bestimmt sind. **(A. P. 979 393.)**

Über die Verarbeitung eines Titan, Vanadium und Eisen enthaltenden Erzes s. [372].

Zur Abscheidung der *Titansäure* aus ihren Gemischen mit Eisen, Aluminium und anderen Metallen löst man 100 Tl. des bei der Bauxitverarbeitung resultierenden, 70% Eisenoxyd und 20% Titanoxyd enthaltenden Rückstandes in 100 Tl. konzentrierter Schwefelsäure und einer Lösung von 300 Tl. Bisulfat in 1000 Tl. Wasser, elektrolysiert diese Flüssigkeit im Kathodenraum einer durch Diaphragma von der schwefelsäurehaltiges Wasser enthaltenden Anodenflüssigkeit getrennten Zelle mit Bleielektroden, fügt, wenn die grünliche Lösung blau ist, weniger Sodalösung zu, als zur Neutralisation nötig ist, filtriert die ausgefallene bläuliche, eisenfreie Titansäure, und wäscht mit bisulfithaltigem Wasser. Getrocknet wird sie an der Luft reinweiß. **(D. R. P. 152 257.)**

Zur Erzeugung von *Titanoxyd* erhitzt man gebrochenes Ilmeniterz, $FeO \cdot TiO_2$, nach magnetischer Entfernung des vorhandenen Magnetits mit soviel Koks (7,3—10,6% C), daß nach den Gleichungen



$$FeO \cdot TiO_2 + C = Fe + TiO_2 + CO; \qquad 2\,FeO \cdot TiO_2 + 3\,C = 2\,Fe + Ti_2O_3 + 3\,CO$$

nur das Eisen, nicht aber das Titan reduziert wird. Bei etwa 1800° erhält man eine gesinterte, leicht zerkleinerbare Masse, die mechanisch vom Titanoxyd befreit wird (man scheidet die Eisenteilchen magnetisch aus), worauf man die nichtmagnetische Masse mit 10proz. Schwefelsäure behandelt, um das noch zurückgebliebene Eisen zu entfernen. Das rückständige Titanoxyd wird gewaschen und getrocknet. **(A. P. 921 686.)**

Die Gewinnung von Titanoxyd durch Behandlung einer gewaschenen Ilmenniterz-Alkalisulfidschmelze mit verdünnter Mineralsäure oder Chlor zur Zersetzung des Reaktionsproduktes unter Schwefelwasserstoffentwicklung ist in den **A. P. 1 106 409/410, 1 171 542** und **1 201 541** beschrieben.

Zur Gewinnung von Titan-Sauerstoffverbindungen schließt man die Titan und Eisen enthaltenden Stoffe mit geringeren Mengen Schwefelsäure oder Bisulfat als bisher üblich war, stufenweise auf und reinigt die erhaltenen Titanhydratverbindungen durch wiederholtes Aufschließen, Auslaugen und Fällen. **(D. R. P. 300 898.)**

Zur Trennung der *Tantal-*, *Niob-* und *Titansäure* voneinander und von anderen Elementen fällt man die sauren Lösungen der Säuren durch Kochen mit schwefliger Säure, verschmilzt das Niederschlagsprodukt mit Soda und Oxydationsmitteln und scheidet durch Kochen mit Wasser das Titan ab, während aus dem Filtrat das Tantal durch Kohlensäure oder Bicarbonate gefällt wird und die Niobsäure im Zustande größter Reinheit im letzten Filtrate bleibt. **(D. R. P. 221 429.)**

Zur Fällung von Titansäure aus konzentrierten Lösungen, z. B. enthaltend im Liter 80—350 g TiO_2 und 100—500 g Schwefelsäure, die nur an Titan gebunden ist, braucht man die Lösungen nur zu erhitzen. Man kann solche konzentrierte Laugen, die weniger Säure enthalten als den normalen Salzen des vierwertigen Titan entspricht, zum Aufschließen titanhaltiger Erze mit einer geringen Menge Schwefelsäure benützen. **(D. R. P. 310 502.)**

Zur Gewinnung von Titan- oder Vanadinverbindungen aus eisenhaltigen Erzen laugt man diese mit einem Lösungsmittel für die genannten Metalle aus, dampft die Lösung zur Trockne, erhitzt das titanhaltige Rückstandsprodukt ohne Zersetzung der in ihm enthaltenen Metallverbindungen, behandelt mit Wasser, fällt die Titanverbindung durch Erhitzen aus, filtriert sie ab, dampft die Lösung zur Trockne, röstet den Rückstand zwecks Bildung unlöslicher Eisenoxyde und behandelt das Röstprodukt mit einem Lösungsmittel für Vanadin. In der Schrift sind auch Beispiele zur Gewinnung des *Vanadins* aus titanfreien oder titanarmen Eisenerzen angegeben. **(D. R. P. 324 581.)**

Zur Gewinnung von Titan-Sauerstoffverbindungen neben *stickstoffhaltigen* Produkten erhitzt man Ilmenit oder einen anderen eisenhaltigen Titanrohstoff im Gemisch mit einem Reduktionsmittel im Stickstoffstrom und extrahiert aus der Masse das gebildete metallische Eisen mit Säure, die die Titanverbindung unangegriffen läßt. **(Norw. P. 31 696.)**

Über Titansäure als Beizmittel siehe die Angabe von **J. Barnes**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 997.**

Zur Herstellung der als Farbbeizmittel wertvollen basisch schwefelsauren Titandoppelsalze von der allgemeinen Formel $TiO_2 \cdot SO_3 + X_2SO_4$, worin X Natrium, Kalium oder Ammonium bedeutet, verschmilzt man titansäurehaltige Materialien mit Bisulfat, setzt, um ein Ausscheiden von Titansäure in unlöslicher Form zu verhindern, etwa 10% freies oder schwach gebundenes Schwefelsäureanhydrid zu, und zwar in Gegenwart von kaltem oder heißem Wasser, und dampft die filtrierte Lösung zum spez. Gewicht von etwa 1,4 ein. Man kann auch Titanerze mit überschüssiger Schwefelsäure aufschließen und molekular dem Gehalt des Titansulfates entsprechend Alkalisulfat zusetzen und diese Lösung eindampfen. **(D. R. P. 123 860.)**

Die Herstellung der zur Erzeugung von Ätzeffekten auf gefärbter Baumwollstückware geeigneten Titanverbindung $Ti_2Na_2(SO_4)_4 \cdot 5\,H_2O$ auf elektrolytischem Wege ist in **D. R. P. 149 602** beschrieben.

Zur Herstellung der als Beizmittel in der Textilindustrie wertvollen Doppelformiate und Doppelacetate des dreiwertigen Titans in wasserlöslicher krystallisierter Form versetzt man die konzentrierte Lösung des dreiwertigen Titansalzes mit der überschüssigen gesättigten Lösung eines Alkaliammonium-Erdalkaliformiates oder -acetates und isoliert das auskrystallisierende Produkt unter Luftabschluß. Die starke Reduktionswirkung dieser in Lösung olivgrünen Formiate äußert sich z. B. darin, daß sie beim bloßen Erhitzen Formaldehyd entwickeln. **(D. R. P. Anm. K. 48 422, Kl. 12 o.)**

Die Gewinnung des als starkes Reduktionsmittel verwendbaren Titansesquichlorides in wasserleichtlöslicher fester Form ist in **D. R. P. 154 542** beschrieben. Vgl. **A. P. 648 439** und **1 080 718**: Titansesquichlorid als Bleichmittel.

Bei der Darstellung von Titantetrachlorid aus Kohle und Rutil setzt man diesem Gemisch 1—2% eines seltenen Erdmetalles oder eines Metalles aus der Mangangruppe zu und erreicht so, daß diese zweckmäßig mit Wasserglas brikettierte Masse im Schachtofen mit Chlorgas nach dem Gegenstromprinzip behandelt, schon bei 300° stetig Titantetrachlorid abgibt. In geeigneten Flugzeugkammern, die höher erhitzt sind, als das Chlorid siedet, setzt sich gleichzeitig das Eisenchlorid ab. Nach dem Zusatzpatent setzt man der Titansäure etwa 4% Kohlenstoff zu, formt die Masse mit Wasserglas zu Briketts und erhält dann in einem Kohlenoxyd-Chlorgasgemisch auch bei großer Strömungsgeschwindigkeit chlorfreies Titantetrachlorid. **(D. R. P. 334 248 und 334 249.)**

Auch durch Einwirkung von Chlor auf ein auf Reaktionstemperatur erhitztes Gemenge von Rutil und Kohle erhält man unter Fortführung des Prozesses mit der freiwerdenden Reaktionswärme Titantetrachlorid. **(F. P. 504 154.)**

Pulver-, Faden-, Blattmetalle.

Kolloidale Stoffe und Metalle.

378. Literatur und Allgemeines über Kolloide. Kontaktsubstanzen.

Müller, A., Die Theorie der Kolloide. Übersicht über die Forschungen betreffend die Natur des Kolloidalzustandes. Wien 1904. — Svedberg, Th., Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen anorganischer Stoffe. Ein Hand- und Hilfsbuch für die Chemie und Industrie der Kolloide. Dresden 1909. — Ostwald, Wo., Grundriß der Kolloidchemie. 6. Aufl. Dresden 1921. — Ostwald, Wo., Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie. Dresden und Leipzig 1912. — Ferner von demselben unter Mitarbeit von P. Wolski, Das kleine Praktikum der Kolloidchemie. 3. Aufl. Dresden 1921. — Freundlich, H., Kapillarchemie. Leipzig 1909. — Liesegang, R., Kolloidchemie des Lebens. Dresden 1922. — Pöschl, V., Einführung in die Kolloidchemie. Dresden 1919. — Ostwald, Wo., Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung. Dresden 1921. — Arndt, K., Die Bedeutung der Kolloide für die Technik. Allgemein verständlich dargestellt. Dresden 1919. — Zsigmondy, Dr. R., Kolloidchemie. Ein Lehrbuch. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Ferdinand Fischer.) 4. Aufl. Leipzig 1922. — Leiser, H., Über die speziellen Eigenschaften der Kolloide und die vielseitige Anwendbarkeit der Kolloidlehre auf so gut wie alle Gebiete des uns umgebenden Lebens unterrichtet in leichtfaßlicher Form das kleine Reclambuch Nr. 5651 u. 5652.

Über die Darstellung kolloidaler Elemente siehe die Arbeit und Literaturangaben von **A. Lottermoser, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 632** und die weiteren Publikationen desselben Autors, **ebd. 1906, 368** und **1909, 2417.**

Eine kurze Zusammenstellung der Tatsachen, die die Bedeutung der Kolloide für die chemische Technologie bedingen, bringt auch **K. Arndt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2393.**

Über die Erscheinung der Adsorption, des Alterns und der Gewöhnung bei Kolloiden siehe **E. Jordis, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1982.**

Über die historische, theoretische und praktische Entwicklung der Kolloidtechnik, die Darstellung der Kolloide nach den Dispersions- und Kondensationsmethoden, die Eigenschaften der kolloidalen Lösungen und die Bedeutung der Kolloide für die verschiedenen Gebiete der chemischen Technologie berichtet **H. Freimann in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2420.**

Über die Grundlagen einer chemischen Theorie der Kolloide siehe auch **E. Jordis, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2400.**

Über die Kolloidlehre und ihre Bedeutung schreibt **J. Traube** in **Chem.-Ztg. 1922, 301.**

Zur völligen Orientierung über das Gebiet der Kolloide sei auf die Abhandlung von **W. Mecklenburg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, III, 207** verwiesen.

Über die Kolloidmühle und ihre Verwendung in der chemischen Großtechnik siehe **B. Block, Zeitschr. f. angew. Chem. 1921.**

Die Kolloide sind nicht, wie Graham, der Bahnbrecher auf dem Gebiet der Kolloidchemie, noch meinte, Angehörige einer eigenen Welt, die jener der Krystalloide scharf getrennt gegenübersteht, sondern zwischen beiden Reichen ist ein unmerklicher Übergang und ein stetiges Werden das Kennzeichnende. Durch diesen Weg, der über die Zerstörung der Krystalle durch Schmelz- oder Lösevorgänge zum kolloidalen Zustand derselben Materie führt, erschloß sich erst die Möglichkeit der Erkenntnis des innersten Wesens chemischer Vorgänge. Der Abschluß der letzteren führt zum kolloidalen Stoff, der Krystall ist ein Produkt der Auswahl und dementsprechend ein Zwischenstadium zum Endprodukt der kolloidalen Form der Materie. Charakteristisch für den Begriff Kolloid ist nur das typische Merkmal des Nichtvorhandenseins von osmotischem Druck. Kolloide sind demnach Substanzen in so feiner Verteilung, daß an ihnen die Oberflächenenergie besondere Werte annimmt und sie Eigenschaften erhalten, die ihnen in der Krystalloidform nicht zukommen. In der kolloidalen Lösung liegt der betrefftnde Stoff als Sol vor, und man unterscheidet, je nach der Art der Flüssigkeit, Hydrosole bzw. Organosole, wenn das eine Mal Wasser und das andere Mal Alkohol oder ein anderes organisches Lösungsmittel zur Verwendung gelangen. Das Sol ohne Lösungsmittel, also im ausgefällten oder durch Verdunsten gewonnenen Zustande heißt Gel, und man unterscheidet auch hier Hydrogele und Organogele. Zur Sichtbarmachung der kolloiden Teilchen bedient man sich des Ultramikroskopes, zu ihrer Separierung von den Krystalloiden der Dialyse, das ist eine Filtration durch Wände, die für Krystalloidstoffe unpassierbar sind.

Eine Kochsalz- und eine Leimlösung zeigen eine Anzahl charakteristischer Unterschiede, die den Ausgangspunkt für die Festsetzung krystalloider Stoffe und Lösungen als Gegensatz zu den kolloiden (colla, Leim) Stoffen und Lösungen bildeten. In beiden Fällen nimmt man feinste Zerteilung der Materie bis zu molekularen Dimensionen an, doch unterscheiden sich die krystalloiden Lösungen fundamental dadurch von den kolloiden, daß im Zusammenhang mit der Art, Form und Größe der Moleküle die Teilchen der Salzlösung durch gewisse Filterwände hindurchgehen (siehe Kapitel **[43]**), während die Leimteilchen zurückgehalten werden. Im Dialysator, einem mit Pergamentpapierboden versehenen, in einem größeren mit Wasser gefüllten Gefäß schwimmenden niedrigen Zylinder, diffundieren demnach die krystalloiden Teilchen durch die erstarrte Gallerte des Pergamentpapieres hinaus in das umgebende reine Wasser, das allmählich zur Salzlösung wird, während die kolloiden Stoffe im Dialysierzylinder zurückgehalten werden. Während der Dialyse von Suspensionen oder Kolloiden, die Salze, z. B. Kaliumchlorid enthalten, bläst man zur Beschleunigung des Vorganges zweckmäßig einen heißen Luftstrom auf die Flüssigkeit, wodurch die Lösung eingedampft wird und das Salz schneller austritt **(D. R. P. 323960.)**

Dampft man dann, wenn z. B. das Gemenge einer Leim- und Salzlösung dialysiert wurde, nach öfterer Erneuerung der den Dialysierzylinder umgebenden Flüssigkeit diese gesammelten Wässer ein und trocknet man die in ihnen zurückgebliebene Leimgallerte, so erhält man Leim und Salz in ursprünglicher wieder lösbarer und dialysierbarer Form zurück, das heißt das Krystalloid Salz und das Kolloid Leim sind reversible Stoffe im Gegensatz zu den irreversiblen, die, wie z. B. Kieselsäure oder kolloidale Metalle, nicht ohne weiteres durch bloßes Zusammenbringen mit Lösungsmitteln wieder in den dialysierbaren Zustand übergeführt werden können. Man muß in letzterem Falle, von Ausnahmen abgesehen, besondere Wege der Zerteilung jener irreversiblen Stoffe einschlagen, die man als Peptisierung bezeichnet. Die Dispersion, das ist diese Art der Zerteilung, und ihr Grad ist von der Beschaffenheit des Dispergens (das Medium, in dem sich die Teilchen befinden) und des Dispersums (die Teilchen selbst) abhängig und kennzeichnend für die Art des Zustandes, den man als krystalloide Lösung bzw. Suspension, Emulsion, Schaum, Rauch, Nebel usw. bezeichnet, je nachdem wieweit die Zerteilung der Materie in einem speziellen Medium gegangen ist.

Neuerdings werden, wie **H. Plauson** in **Chem. Ztg. 44, 553** u. **565** näher ausführt, kolloide Dispersionen, z. B. zur Herstellung kolloidaler, „flüssiger“ Heizkohle, fabrikatorisch durch Totmahlung (siehe Cellulose **Bd. II [195]**) der Stoffe in Kolloidmühlen erzeugt.

Zwischen der Lösung und der Suspension als den beiden Extremen liegt die kolloidale Lösung. Technische Bedeutung besitzt vor allem letztere und jener Zustand der Materie, der zur kolloidalen Lösung führt. Die praktische Arbeit bei der Herstellung kolloider Stoffe oder Lösungen erstreckt sich auf die Art der Zerteilung des Stoffes, auf den Schutz der in Lösung gebrachten Teilchen gegen Ausflockung durch Umhüllung mit Schutzkolloiden und auf die Ab-

scheidung der Kolloide aus ihrer pseudogelösten Solform als Gele durch Koagulation (Pektisation). Ein wichtiges Hilfsmittel beim Arbeiten mit kolloidalen Lösungen bildet der elektrische Strom, der die suspendierten, emulgierten oder kolloidal gelösten Teilchen, die ebenso wie die Ionen der krystalloiden Lösungen Ladungen von verschiedenem Vorzeichen darstellen, zwingt in der Richtung zur Kathode bzw. Anode zu wandern, wodurch ein Weg zur Abscheidung der Stoffe gegeben ist.

Vgl. z. B. das Verfahren zur Trennung von Komponenten aus Gemischen, die Suspensions- oder Emulsionskolloide, echte Kolloide, Ionen oder gelöste Körper enthalten, auf elektroosmotischem Wege in **D. R. P. 291 672.** Vgl. ferner die betreffenden Abschnitte z. B. **Bd. II [120].**

In **Z. f. Kolloide 1909, 1** erörtert **K. Arndt** die Bedeutung der Kolloide für die Technik und weist auf die zahlreichen Gebiete hin, in denen die Erkenntnis des Wesens dieser festen, nicht krystallinischen, aber auch nicht amorphen Substanzen häufig erst die Grundlage zum Verständnis einzelner chemischer Vorgänge bietet. So enthält z. B. Goldrubinglas das Gold in kolloidaler Lösung, aus der es sich beim Abkühlen zunächst in so kleinen Teilchen ausscheidet, daß das Glas farblos bleibt, während sie bei wiederholtem Erhitzen wachsen und die Masse dann färben; ebenso wird auch im natürlichen Rubin die Färbung, die sich mit der Temperatur verändert, durch kolloidales Chromoxyd erzeugt. Die Spiegelfabrikation, die Erzeugung der Bromgelatineplatten, die erst durch das Lagern, wenn sich die kolloidalen Bromsilberteilchen zusammenballen, die höchste Lichtempfindlichkeit erhalten, die Reinigung der Abwässer, die Herstellung keramischer Waren aus gelagerter Porzellanerde bzw. aus Tonmassen, die erst durch Zusatz von Alkali oder durch vorhandenes Alkali in die Kolloidform übergeführt werden, wodurch die höchste Plasticität erreicht wird, die Herstellung der Wolframfäden, der Klebstoffe und zahlreicher anderer Vorgänge, sind auf das Vorhandensein kolloidaler Stoffe zurückzuführen, und ganze Industrien, wie z. B. jene der Gerberei und Färberei, sind auf der Kolloidchemie aufgebaut.

Eine praktisch und theoretisch gleich wichtige Anwendung finden die kolloidalen Metalle und Metallverbindungen als Kontaktstoffe, praktisch insofern, als die fein zerteilten Substanzen Reaktionen auszulösen vermögen, die sonst schwierig oder gar nicht ausführbar sind und theoretisch wegen der innigen Beziehungen, die zwischen Kolloiden, Kontaktstoffen und Fermenten (Enzymen), das sind Grundsubstanzen der Lebensvorgänge, bestehen.

379. Kolloidale Edelmetalle (speziell Silber), stickstoffreie Schutzkolloide.

Über kolloidale Metalle, ihre technische Herstellung und Verwendung siehe **J. Reitstötter. Österr. Chem.-Ztg. 1920, 144.**

Über elektrolytisch gefälltes Silber und das schwarze Silber, das eine Mittelstufe zwischen dem krystallisierten und kolloidalen Metall darstellt, veröffentlichen **V. Kohlschütter** und Mitarbeiter Abhandlungen vorwiegend theoretischen Inhaltes in **Z. f. Elektrochem. 19, 161, 169, 172** u. **181.**

Schutzkolloide, die die Fällung kolloidaler Substanzen verhindern (Gummi, Dextrin. Eiweiß, Gerbstoffe), sind z. B. Rohrzuckerlösungen, die man allerdings in konzentrierterer Form anwenden muß, als die Lösungen anderer einhüllender Stoffe. So erhält man z. B. aus einer Mischung gleicher Teile $^1/_{10}$n-Kaliumbichromat- und $^1/_{10}$n-Silbernitratlösung mit der zehnfachen Menge einer 65proz. Zuckerlösung eine durchsichtige rote Flüssigkeit, die sich beim Stehen sehr langsam trübt; dünnere Zuckerlösungen rufen sichtbare Trübungen hervor. Ebenso läßt sich die Schwefelabscheidung aus angesäuerten Thiosulfatlösungen durch Zuckerlösung erheblich verzögern und man erhält trübe Schwefellösungen, die im durchfallenden Licht braunroten Schimmer zeigen, während wässerige kolloidale Schwefellösungen blauviolett durchscheinen **(C. Lobry de Bruyn, Ber. 35, 3079.)**

Außer den genannten Mitteln eignen sich auch Phosphor, unterphosphorige Säure, schweflige Säure, Ferrosulfat, Zinnchlorür, Citronensäure und die drei Dioxybenzole, besonders Hydrochinon und Brenzcatechin, als Reduktionsmittel zur Bildung kolloidaler Metallösungen in stark verdünnten, schwach alkalisierten Salzlösungen. Einzelheiten über die Gewinnung der kolloidalen Lösungen von Gold, Platin, Silber und Quecksilber mit Verwendung von Gelatine als Schutzkolloid bringt **F. Henrich** in **Ber. 36, 609.**

Das Verfahres zur Darstellung von Silber oder Silberoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Präparate bei Gegenwart wässeriger Alkalien und solcher Gerbstoffe, die in der Kalischmelze Protocatuchsäure und Phloroglucin liefern (Catechu, Gambier), ist in **D. R. P. 208 189** beschrieben.

Zur Herstellung kolloidaler Edelmetalle reduziert man z. B. alkalische Silbernitratlösung mit Dextrin oder durch kathodische Zerstäubung. Über die Eigenschaften des kolloiden Ag. Au, Pt berichtet **M. Pappada** in **Z. f. Kolloide 9, 265** u. **270.**

Zur Herstellung kolloidaler Lösungen und fester Kolloide führt man die zu ihnen führenden Reaktionen in Gegenwart der Norgine durch, die statt der Gummiarten, Gelatine, des Glycerins, der Eiweiß- und Harzkörper schon in geringer Menge als Schutzkolloide wirken, so daß man durch Eindampfen der erhaltenen Lösungen bei niederer Temperatur oder durch Fällen mit Alkohol. Äther oder Aceton feste Kolloide erhält, die sich zur Bereitung von Schwefelbädern, Schwefelsalben oder als Katalysatoren für Sauerstoffbäder eignen. **(D. R. P. Anm. C. 20 423, Kl. 12 n.)**

Zur Herstellung haltbarer kolloidaler Metallösungen stabilisiert man diese mit löslicher Kieselsäure, die man z. B. mit einem Gehalt von 2,5% SiO_2 mit verdünnter Gold- oder Silber-

lösung versetzt, worauf die Reduktion der Metallverbindung durch Hydrazinhydrat bewirkt wird. Man erhält so ein klares, braunes Silbersol bzw. ein tiefblaues Goldsol. **(D. R. P. 285 025.)**

Zur Herstellung kolloidaler Lösungen in mit Wasser nicht mischbaren organischen Substanzen bildet oder bringt man in der bezw. die wässerige Lösung eines evtl. mit einem Schutzkolloid versehenen irreversiblen Kolloids den amorphen Niederschlag einer organischen Verbindung, die in der als Dispersionsmittel gewählten organischen Substanz löslich, quellbar oder feinverteilbar ist, trennt den Niederschlag von dem Kolloid und mischt ihn mit den organischen Substanzen. Um z. B. kolloidales Silber aus Wasser in Vaselin zu übertragen, löst man so viel Natriumnaphthenat im Silberhydrosol, daß 0,2—1 g des ersteren auf 10 g des gelösten Silbers kommen, fällt nun das Naphthenat mit Kupfer-, Chrom- oder Eisensalzlösung völlig aus, filtriert das niedergeschlagene Gemenge von Silber und Schwermetallnaphthenat, wäscht gründlich und trocknet rasch bei 90—100°. Nach dem Verreiben der völlig trockenen Substanz mit Vaselin erhält man ein Produkt, das in Petroläther homogen braun löslich ist, ein Beweis, daß sich das Silber in kolloidalem Zustande befindet. Ebenso kann man die Organosole von metallischen oder metalloidischen Elementen oder anorganischen Verbindungen oder von metallorganischen Salzen herstellen. Man erhält in jedem Falle irreversible Kolloide, die sich ohne die Anwesenheit von Schutzkolloiden, nach vollkommenem Verlust des Wassers, durch Verdampfen nicht mehr von selbst in Wasser zu einem Sol verteilen können. **(D. R. P. 293 848.)** Siehe auch Bd. III: Salben mit kolloidalen Metallen [508].

Bei Herstellung von Katalysatoren durch Reduktion von Metallverbindungen umgibt man die zu reduzierende Verbindung trocken oder als Paste mit einer zur Umhüllung eben ausreichenden Menge eines Schutzstoffes oder setzt diesen der Lösung der Metallverbindung zu und reduziert sodann. Der Katalysator behält seine Eigenschaften auch unter der Hülle. **(D. R. P. 300 225.)**

380. Kolloidales Silber, Eiweißschutzkolloide.

Zur Herstellung von Silber oder Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten erwärmt man Silbernitrat bzw. Goldchlorid mit überschüssig alkalischen Lösungen der nach **D. R. P. 129 031** und **133 587** erhaltenen Alkalisalze von Eiweißspaltungsprodukten, fällt die Kolloide mit verdünnten Säuren aus, löst sie wieder in Alkalien, dialysiert und dampft vorsichtig zur Trockne. **(D. R. P. 170 433.)**

Zur Bereitung fester, wasserlöslicher, kolloidaler Silbersalze dampft man die durch Umsetzung der Silbersalze der Protalbin- oder Lysalbinsäure gewonnene kolloidale Silberoxydlösung nach vorhergegangener Dialyse, abermaligem Zusatz von Silbernitrat und Wiederholung des Verfahrens im Vakuum ein. **(D. R. P. 175 794.)**

Zur Herstellung von in Wasser leicht löslichen, beständigen Alkalisalzen der durch alkalische Hydrolyse ursprünglichen Eiweißes entstehenden Spaltungsprodukte, und zwar der Protalbin- und der Lysalbinsäure, hydrolysiert man Albumin alkalisch, trennt die Produkte durch Ansäuern und Filtration voneinander und erhält einerseits als Niederschlag die Protalbinsäure, die man in überschüssigem Alkali löst, andererseits in Lösung die Lysalbinsäure, die man ebenfalls mit überschüssigem Alkali versetzt, worauf man die alkalischen Lösungen bis zur Entfernung der Mineralsalze und zur neutralen Reaktion des Diffusionswassers dialysiert und schließlich vorsichtig zur Trockne dampft. Nach dem Zusatzpatent verarbeitet man ebenso Albumosen oder deren Gemische. **(D. R. P. 129 031 und 133 587.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Silber versetzt man 27—30 g einer nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade filtrierten Suspension von 100 g Albumin in 500 g Wasser und 15 g Ätznatron mit Silberoxyd, das man durch Fällen einer Lösung von 10 g Silbernitrat mit Kalilauge und fünfmaliges Auswaschen durch Dekantieren erhält. Das auf 200 ccm verdünnte Gemisch wird dann unter ständigem Schütteln etwa 1 Stunde im Wasserbade erwärmt, abgekühlt und mit wenigen Tropfen Eisessig gefällt, worauf man den Niederschlag 5—6 mal wäscht, in Wasser mit einer Spur Natronlauge löst und das Produkt nach dem Absetzen aus der Flüssigkeit bei möglichst niederer Temperatur im Vakuum trocknet. Das erhaltene blaue Kollargol enthält etwa 75% Silber. **(A. F. Gerasimow,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 312.)**

Oder man reduciert die Edelmetallsalze bei Gegenwart von Serumalbumin und erhält so unter Mitwirkung dieses idealen Schutzkolloides z. B. eine haltbare Lösung von kolloidalem Silber, wenn man Silbernitrat bei Gegenwart von Blutserum reduzierenden Einflüssen unterwirft. Ein Zusatz von Alkali ist nicht notwendig. Auch erübrigt sich die Dialyse bei Verwendung geeigneter Reaktionsmittel. **(D. R. P. 275 704.)**

Zur Darstellung von Silber in kolloidaler und beständiger Form enthaltenden Präparaten reduziert man das Silber bei Gegenwart von Spaltungs- und Abbauprodukten des Glutins in organisch saurer Lösung mit Ameisensäure, dampft die erhaltene Kolloidlösung zur Trockne und erhält so ohne dialysieren zu müssen ein silberoxydfreies Präparat, das auch keine flüchtigen Elektrolyte enthält. **(D. R. P. 260 849.)**

Zur Herstellung kolloidal löslicher Stoffe setzt man bei Gewinnung der betreffenden Hydrosole nach bekannter Arbeitsweise als Schutzkolloide Nucleinsäure in reiner Form oder in Gemischen z. B. als Zellinhalt der Hefe zu. Man mischt z. B. 25 ccm einer 10proz. Lösung von nucleinsaurem Natron, 2,5 ccm einer Silbernitratlösung mit 10,8% Silber, 25 ccm doppeltnormaler Ammoniaklösung und 25 ccm einer 6,3 proz. Ammoniumformiatlösung, erhitzt 30 Minuten

auf 90° und erhält so eine kolloidale Silberlösung mit 2,75% Silber, die nunmehr der Osmose unterworfen wird. Durch Eindampfen der Lösung oder Fällung mit Alkohol oder Aceton vermag man dann das Hydrosol in festem, löslichem Zustande herzustellen. **(D. R. P. 272 386.)**

Zur Herstellung kolloidaler Metallösungen mischt man die neutrale kochsalzfreie Lösung von z. B. 9,7 g Pepton in 1,17 l Wasser mit der gleichen Menge einer 0,1 proz. wässerigen Metallsalzlösung unter Zusatz von 0,1% Phenol berechnet auf die Gesamtmischung. In der Schrift ist die Bereitung von Silberkolloid aus Silbernitrat und von Eisenkolloid aus Eisenchlorid beschrieben. **(D. R. P. 320 796.)**

Vielleicht wären auch die dem Grade ihrer Wirksamkeit nach aufeinanderfolgenden Schutzkolloide: Stärke Tragant, Leim, Dextrin, Gummiarabicum, Protalbin- und Lysalbinsäure (als Natronsalze), schließlich benzylsulfaminsaures Natron die z. T. auch im Galvanisierprozeß als Baderzusatz verwandt werden, geeignet, kolloidale Metalle am Ausflocken zu verhindern. Jene Stoffe dienen in der Textilfärberei als Schutzkolloide für Entwicklungsfarbstoffe (zur Erzeugung glatter und dunkler Druckeffekte) da sie die Absorption der Kübenfarbstoffe durch Stärkverdickung verhindern. **(L. Lichtenstein, Färberztg. 24, 21).**

381. Kolloidales Gold. Goldpurpur.

Über das kolloidale Gold und seine Färbungen siehe vor allem die zu den grundlegenden Arbeiten zählenden Mitteilungen von **L. Knaffl in Dingl. Journ. 167, 191.**

Über die Eigenschaften des kolloidalen Goldes, die von seinem geringen Alkali- oder Säuregehalt abhängen und die Koagulation der Goldlösungen, die nicht völlig neutral sind, mit den verschiedenartigsten Stoffen, siehe **R. Zsigmondy, Z. f. anorg. Chem. 96, 265.**

Bei der Herstellung von Goldhydrosol nach dem Zsigmondyschen Verfahren (0,0078 g Gold, 125 ccm Wasser, 4 ccm Pottaschelösung und Formaldehyd als Reduktionsmittel), muß man in Jenaer Glas mit destilliertem oder mit Silberkühlerwasser arbeiten und darf die Formaldehydlösung nur sehr langsam zusetzen. **C. Thomae, Journ. f. prakt. Chem. 1909, 518.**

Zur Herstellung von Goldhydrosol kann man auch Lösungen von Goldchlorid mit Terpentinöl oder Pinen, weniger gut mit Rosmarinöl, erzeugen. Je nach den Mengenverhältnissen und der Temperatur erhält man so rote, violette, blaue bis grünblaue Goldlösungen, die durch Kochen am Rückflußkühler nicht gefällt werden, dagegen in einem Pukalfilter zur Abscheidung gelangen. Die Bildung der durch Ersatz des Formaldahyds in der Vorschrift von **Zsigmondy** (siehe oben) Pinen oder Terpentinöl erhaltbaren schöngefärbte Goldhydrosole, läßt sich, allerdings zuweilen auf Kosten der Farbe durch Impfen, mit fertiger Kolloidlösung beschleunigen. **(L. Vanino und F. Hartl, Ber. 1906, 1696.)**

Zur Herstellung von blauem, sehr haltbarem Goldhydrosol reduziert man eine neutrale Goldchloridlösung 1 : 1000 in der Kälte mit Hydrazinhydratlösung 1 : 2000. Mit salzsaurem Phenylhydrazin 1 : 250 kann man bei vorsichtigem Zusatz zuerst eine tiefrote, bei weiterem Zutropfen eine violette, dann violettblaue und schließlich tiefblaue Goldlösung erhalten. **(A. Gutbier, Z. f. Kolloide 1909, 180.)**

A. Gutbier und Mitarbeiter verwendeten als Schutzkolloid bei der Herstellung des kolloidalen Goldes durch Reduktion mit Hydrazinhydrat, Formaldehyd, Natriumhydrosulfit oder Phenylhydrazoniumchlorid mit gutem Erfolg Leinsamenschleim, doch war es nötig, die Sole in der Luftleere über konzentrierter Schwefelsäure einzudunsten, da sie sich mit starkem Alkohol nicht völlig zur Ausfällung bringen ließen. **(Z. f. Kolloide 18, 263.)**

Oder man stellt eine Goldlösung her, die 6 g der Krystalle von $AuCl_4 \cdot H \cdot 3\,H_2O$ im Liter enthält, verdünnt 2 ccm dieser Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ccm, fügt nunmehr Bicarbonat oder Dextrinlösung als Schutzkolloid zu und verrührt mit 5 ccm reinstem Wasserstoffsuperoxyd. Bald verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, sie wird allmählich bläulich und zuletzt tief weinrot und unter dem Einflusse der Schutzlösung auch klar. **(Fr. Doernickel, Z. f. anorg. Chem. 1909, 344.)**

Oder man übergießt das durch Erhitzen des Goldchlorürs auf 200° erhaltene Zersetzungsprodukt mit heißem Wasser bzw. erwärmt das Chlorür mehrere Stunden mit Wasser im Wasserbade und erhält so, je nach Art des Verfahrens, verschieden gefärbte kolloidale Goldlösungen. **(L. Vanino und L. Rößler, Z. f. Kolloide 1910, 289.)**

Bei Abscheidung festen kolloidalen Goldes bediente sich **Paal** des lysalbinsauren Natriums als Schutzkolloid und erhielt so ein mit wässerigen Alkalilösungen sehr lange Zeit wiederverteilbares Präparat mit 93,41% Goldgehalt. Mit isländischem Moos als Schutzkolloid erhält man ein Präparat mit nur 82% Gold, wobei jedoch in letzterem Falle keine Alkalilösung, sondern reines Wasser zur Solbildung benutzt wurde. Ein derartiges bei 25° aufbewahrtes Präparat mit 42% Gold zeigte noch nach einem Monat keine Alterserscheinungen. Nach **A. Gutbier** und Mitarbeitern wirkt auch mit Chloroform gesättigtes Wasser als Schutzkolloid und vermag bei der Darstellung des kolloidalen Goldes, ebenso wie bei der Reduktion des Palladochlorids mit Hydrazinhydrat stabilisierend zu wirken. **(Kolloid-Zeitschr. 18, 57 u. 65.)**

Bei der elektrolytischen Herstellung des Goldsols setzt man wegen seiner Unbeständigkeit dem zwischen zwei Goldelektroden befindlichen Elektrolyten, der aus reinem Wasser besteht, in Konzentrationen von 0,00005—0,005 n.Chloride, Bromide, Jodide oder Hydroxyde zu und erhält so nicht das, schon nach zwei, höchstens 24 Stunden ausflockende, unbeständige blaue,

sondern ein beständiges rotes Sol. Bei der Bildung des Platinsols ist der Zusatz eines Schutzelektrolyten nicht nötig, weil das Platin sich in hinreichender Menge oxydiert. **(H. T. Beans** und **H. E. Eastlack,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 211.)**

Die verschiedenen Goldpurpursorten [494], unter denen die Magnesiaverbindungen weitaus die schönsten und farbkräftigsten sind, stellen nichts anderes dar als kolloidale Goldlacke auf anorganischen Trägern.

Um z. B. 10 g eines 10 proz. Cassiusschen Goldpurpurs herzustellen löst man nach **M. Müller** die 9 g Zinnsäure äquivalente Menge Zinnchlorid in 200 ccm Wasser, fügt bis zur Alkalität Pottasche, sodann 1 g Goldchlorid und Traubenzucker hinzu, verdünnt auf 300 ccm und erwärmt bis der brillanteste Farbton eingetreten ist. Wenn nach Zusatz der Pottasche das Gemisch gelatinieren sollte, so erhitzt man zur Verdichtung der Zinnsäure kurze Zeit und gibt dann erst Gold und Zucker hinzu. Eine größere als die angegebene Verdünnung führt zu brauneren Purpursorten. **(Journ. f. prakt. Chem. 30, 252.)**

M. Müller, von dem die genauesten Untersuchungen des Goldpurpurs stammen, stellte aus Magnesiumoxyd und Goldchloridlösung zunächst goldsaure Magnesia dar, die im Platintiegel auf Rotglut erhitzt das Wasser verlor, wobei zugleich das Goldoxyd unter Sauerstoffabgabe in metallisches Gold überging und ein Magnesiagoldpurpur entstand, der an Röte und Stärke der Färbung die verschiedenen Zinngoldpurpursorten wesentlich übertraf. Je nach der Goldmenge erhält man, jedoch nur unter der Bedingung, daß die goldoxydhaltige Magnesia vor dem Glühen durch sorgfältiges Auswaschen von allen Chlorverbindungen befreit wird, Färbungen vom zartesten Rosa (0,2% Au) bis zu Braunrot (33,5% Au), letzteres ein Zeichen, daß das Gold schon in kompakterer Form vorliegt. Zwischen diesen Grenzwerten liegen die verschiedenen Töne des Carminrots. Hervorhebenswert ist noch, daß die Art der Entwicklung, ob im Wasserstoff-, Leuchtgas- oder Luftstrom von wesentlichem Einflusse auf den Farbton ist, ebenso wie auch die Temperaturhöhe, jedoch in anderem Sinne, ihren Einfluß dadurch geltend macht, daß bei höherer Temperatur die Bildung größerer Flocken und daher auch tieferer Färbungen vor sich geht. Diese Magnesiagoldpurpursorten ebenso wie die ähnlichen Verbindungen mit Bariumsulfat sind als Schmelzfarben gut verwendbar, und auch die Kalkphosphat-, Zinkoxyd-, Bleioxyd- und Tonerdegoldpurpursorten, besonders letztere, wurden vielfach an Stelle des Cassiusschen Goldpurpurs in der keramischen Industrie verwendet. Man kann jedoch auch organische Stoffe, z. B. Seide, durch Einlegen in 0,3 proz. Goldchloridlösung und folgende Reduktion in einem schwachalkalischen Traubenzuckerbade intensiv rot färben. Als Reduktionsmittel, das schon in der Kälte wirkt, kann übrigens auch eine schwach natronalkalische, 10 proz. wässerige Glycerinlösung dienen. Besonders schön färbt sich die Flüssigkeit, wenn man 10 ccm Glycerin mit 0,0025 g Gold als Chlorid in 80 ccm Wasser löst, 10 ccm einer 10 proz. Ätznatron enthaltende Lauge hinzusetzt und schnell durchschüttelt. Die erhaltene Rotfärbung entsprechend einer Goldverdünnung von 1 : 40 000 ist jedoch nur 10 Sekunden beständig, bleibt aber erhalten, wenn man vor dem Zusatz der Natronlauge Bariumsulfat oder Calciumphosphat hinzufügt. **(Journ. f. prakt. Chem. 30, 252.)**

Die Beschreibung der Herstellung kolloidaler Goldlösung, die sich zur Ausführung der physiologisch wichtigen Goldzahlreaktion eignet, findet sich in einem Referat in **Chem.-Ztg. 1921, 210.**

382. Literatur und Allgemeines über Katalyse und Kontaktstoffe. — Träger.

Ostwald, Wilhelm, Über Katalyse. Leipzig 1911. — Voker, Gertrud, Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Stuttgart 1915.

Über die Verwendung der Metalle als Katalysatoren in der organischen Chemie berichtet **L. Taub** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 145.**

Über die Anwendung katalytischer Reaktionen in der Technik siehe die Arbeit von **F. Haßler** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1540.**

Über Katalyse und Katalysatoren siehe die umfassende Arbeit von **J. Leimdörfer** in **Seifens. Ztg. 41, 1253, 1275, 1297, 1323 u. 1345.**

S. a. Fetthärtungskatalysatoren, **Bd. III [378 ff]** und Kontaktstoffe für die Ammoniaksynthese, **Bd. IV [184 ff].**

Nach **Ostwald** ist ein Katalysator jeder Stoff, der, ohne in den Endprodukten einer chemischen Reaktion zu erscheinen, die Geschwindigkeit der letzteren verändert. Nach **Bredig** sind Katalysatoren solche Stoffe, die eine Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen ohne in einem stöchiometrischen Verhältnis zu den umgesetzten Substanzmengen zu stehen.

Diese Reaktion der Katalyse wurde schon von **Berzelius** in die Chemie eingeführt und später besonders von **Schönbein** ausgebaut. Charakteristisch für das Wesen des Vorganges sind die äußerst geringen Mengen, die imstande sind, katalytisch zu wirken, so z. B. 1 g Molekül Kupfer noch in einer Milliarde Liter Wasser. Ferner aber auch die Tatsache der Empfindlichkeit vieler Katalysatoren gegen Stoffe, die wie Blausäure, Jod, Sublimat und Schwefelwasserstoff, aber auch Anilin, Brom, Oxalsäure und in schwacher Wirkung auch Pyrogallol, Nitrobenzol und phosphorige Säure, ebenso wie alle Protoplasmagifte, als wahre Katalysatorgifte wirken. Zu den Kataly-

satoren zählen auch die organischen Fermente, also Enzyme, die schon in kleinen Mengen beträchtliche chemische Umwandlungen hervorzurufen vermögen, ohne selbst in den Endprodukten der Reaktionen zu erscheinen. Sie spielen im organischen Leben eine der wichtigsten, wenn nicht überhaupt die bedeutendste Rolle. Vgl. **Bd. IV [590]. (A. Zucker, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1982.)**

Katalysatoren und Fermente haben das wichtige Moment gemeinsam, daß sie nicht wahllos chemische Reaktionen einleiten oder begünstigen, sondern nur für spezifische Zwecke geeignet sind oder, wie **Emil Fischer** sich ausdrückte, nur Schlüssel für bestimmte Schlösser sind.

So wird z. B. die Wasserbildung aus den Elementen, die Verzuckerung der Stärke, die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Verbindungen (Fetthärtung), aber auch die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes oder anderer, auch organischer Körper durch die Gegenwart äußerst geringer Mengen von Säure, besonders aber feinverteilter Metalle in hohem Maße beschleunigt. Auf der Einleitung, Fortführung und Beschleunigung jener chemischen Reaktionen mit Hilfe der Katalysatoren oder Kontaktstoffe beruht ihr technischer Wert, der im Prinzip durch den Zeitgewinn gekennzeichnet ist, den man mit Hilfe katalytisch wirkender Stoffe erzielt. Sie werden entweder in reiner Form angewandt, wie z. B. Metallpulver oder auch Lösungsmittel, die häufig eine bedeutende katalytische Wirkung äußern (Wasser, Alkohol usw.), oder man fixiert sie auf porösen Trägern, deren Zweck es ist die Oberfläche der wirksamen Substanz weiter zu vergrößern und ihre Handhabung zu erleichtern.

Zur Herstellung von als Träger für Kontaktstoffe dienenden Tonkörpern versieht man einen nicht saugfähigen, säure- und hitzebeständigen, kugeligen oder plattenförmigen Tragkörper mit einer porösen, saugfähigen Schicht, die man mit der Unterlage durch Brennen versintert, taucht dann den Tonkörper z. B. in Platinlösung ein und erhält das Kontaktmetall so in vollster Wirksamkeit, da die Metallsalzlösung den Tragkörper nicht durchdringen konnte. Beim Unwirksamwerden des Kontaktstoffes kann man ihn dann leichter aus der dünnen Schicht herauslösen als aus massiven Tonkörpern. **(D. R. P. 119 279.)**

Als druckfester und widerstandsfähiger Träger für Kontaktsubstanzen, z. B. katalytisch wirkendes Platin, eignet sich ein Erdalkalisulfat, das man erhält, wenn man z. B. Calciumchlorid bei hoher Temperatur mit Schwefelsäuredämpfen oder mit schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf behandelt. **(D. R. P. 127 846.)**

Nach einem anderen Verfahren wählt man als poröse, widerstandsfähige Träger für katalytische Substanzen Oxyde und Hydroxyde sowie Salze, die eine flüchtige Säure enthalten, und mischt diese mit Salzen aus flüchtigen Basen und schwer- oder nichtflüchtigen Säuren zum Teig, den man so lange erhitzt, als noch gas- oder dampfförmige Produkte entweichen. Geeignete Mischungen sind z. B. Mangancarbonat und Ammoniumphosphat oder 88 Tl. des letzteren und 315 Tl. des mit 8 aq krystallisierenden Bariumhydroxydes, das vorher bis zur völligen Wasseraustreibung erhitzt wurde. **(D. R. P. 131 871.)**

Zur Herstellung von Kontaktmassen zur katalytischen Behandlung von Gasen mischt man die Metallverbindungen mit Zement und formt die Massen ohne Druck und ohne zu brennen. Für die Kohlenoxydoxydation eignet sich z. B. eine sehr poröse und sehr haltbare Masse aus 85% Zement, 10% Kupferoxyd und 5% Aluminiumoxyd, die bei 210° beginnend, bei 360° die beste Ausbeute gibt, während mit Ton oder Lehm als Grundlage die Reaktion erst bei 650° beginnt und bei 780—825° zur besten Ausbeute führt, also bei einer Temperatur, bei der der Kontaktkörper unter beginnender Sinterung die Porosität und dadurch an Wirksamkeit verliert. **(D. R. P. 312 726.)**

Zum Überziehen von Stoffen mit stark entwickelter Oberfläche, wie Bolus oder Entfärbungskohle, mit Schwermetallen oder deren wasserunlöslichen Verbindungen läßt man die Stoffe das Schwermetallsalz aus einer z. B. 0,4proz. wässerigen Kupfersulfatlösung adsorbieren und führt dann das Salz z. B. durch Reduktion oder auf chemischem Wege in die unlösliche Verbindung über. Man erhält so durch Erwärmen mit Natronlauge über das Hydroxyd eine Kupferoxydschicht bzw. durch Reduktion im Wasserstoffstrom oder mittels Hydrazinhydrats mit Kupfermetall überzogene Kohle. Auch versilberte Träger lassen sich auf diesem Wege der Erzeugung von Kontaktmaterialien herstellen. **(D. R. P. 309 187.)**

Nach **D. R. P. 299 283** dienen als Träger für die katalytisch wirksamen Stoffe (Palladiumchlorür, Nickelnitrat, Mangansulfat, letzteres für die Oxydation des Ammoniumsulfits zum -sulfat **(Bd. IV, [198])**, Platinchlorid, Osmium-, Rutheniumsalz, Ammoniummolybdat — jeweils reduziert) künstliche Natrium- oder Ammoniumzeolithe **(Bd. III, [606])**. Nach dem Zusatzpatent braucht man den Basenaustausch nicht unmittelbar zu vollziehen, sondern es genügt z. B. den Zeolithen mit Lösungen von Platinchlorid oder anderen Kontaktstoffen zu tränken. Jedenfalls wählt man solche Katalysatoren, bei deren Herstellung Einwirkung von Verbindungen des betreffenden Kontaktmetalles auf unlösliche basenaustauschende Verbindungen so erfolgt, daß unmittelbarer Basenaustausch nicht stattfindet. **(D. R. P. 305 001)**. Die Masse wird dann getrocknet, in Wasserstoffstrom erhitzt und evtl. ausgewaschen.

Die Herstellung eines keramischen Trägers für Kontaktstoffe, bestehend aus kleinen Röhrchen, die mit Platinlösung imprägniert werden, so daß bei der folgenden Reduktion eine doppelwandige Kontaktschichtmaterialschicht entsteht, ist in **D. R. P. 317 979** beschrieben.

Statt des keramischen Kontaktstoffträgers wendet man besser metallische hohle und gelochte Materialien an, die man platiniert bzw. mit dem betreffenden Kontaktstoff überzieht, wodurch eine gleichmäßigere Temperatur, die schnellere Ausbreitung evtl. anzuwendender äußerer Kühlung und wegen der hohen Wärmeleitungsfähigkeit des Trägers auch ein schnellerer Verlauf der Reaktion gewährleistet wird. **(D. R. P. 225 705.)**

Als Katalysatorträger, besonders bei der Darstellung von Aceton aus Essigsäure, eignet sich Aluminium oder eine Legierung des Metalles, das man durch starkes Rühren im geschmolzenen Zustande bis zum Erkalten in Form grober poröser Stücke erhält. Diese Granalien werden dann in der Lösung einer Calcium- oder Bariumverbindung gekocht, wodurch der wirksame Katalysator auf dem Metalle niedergeschlagen wird. **(E. P. 171 391.)**

Ein Katalysator aus einer mit fein zerteiltem oxydfreiem Metall beladenen Trägermasse ist ferner in **A. P. 1 400 203** beschrieben.

383. Kolloidale und katalytisch wirkende Platinmetalle und -verbindungen.

Über die Darstellung von kolloidalem Gold, Platin, Osmium, Palladium, Ruthenium, Iridium, Rhodium und Silber mit Hilfe von Akrolein, das vermöge seiner Doppelbindung und zugleich als Aldehyd reduzierend wirkt, siehe **M. Castoro, Z. f. Kolloide 1910, 283.**

Über kolloidales Gold und Platin siehe ferner **N. Pappada in Kolloid-Z. 1912, 270.**

Zur Herstellung von Platin, Osmium oder Palladium in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten läßt man auf die alkalisch wässerigen Lösungen dieser Metalle im Gemisch mit lysalbin- und protalbinsauren Alkalisalzen Hydrazinhydrat einwirken. Aus den erhaltenen kolloidalen Lösungen, die gegen Salze auch in der Wärme beständig sind, fällt man das kolloidale Metall zusammen mit den genannten Säuren in Form schwarzer Flocken aus und verarbeitet diese nach wiederholter Umlösung mittels verdünnter Alkalien direkt auf Katalysatoren, da sie nach dem Trocknen ihre Löslichkeit verlieren. Die katalytische Wirkung ist am stärksten beim Osmium, dann folgt Palladium und schließlich Platin. **(D. R. P. 157 172.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Osmium in Lösung oder in fester Form behandelt man Lösungen von Osmiumverbindungen mit in Aceton gelöstem Acetylen oder leitet letzteres in die acetonhaltigen Osmiumlösungen ein. Nach Verdunsten des Lösungsmittels kann man das Produkt zur Herstellung eines zusammenhängenden homogenen Metallfadens in fester Form durch Düsen pressen. **(D. R. P. Anm. R. 25 807, Kl. 12 n.)** Nach dem Zusatzpatent reduziert man zur Herstellung kolloidalen Osmiums und Rutheniums die als Schutzkolloide wirkenden Stoffe, z. B. 1 Tl. protalbinsaures Natrium mit nicht unter 3proz. Natriumgehalt, weil sonst schwer lösliche Produkte entstehen, gelöst in 200—300 Tl. Wasser in Gemeinschaft mit 1,34 Tl. Osmiumtetroxyd (gleich 1 Tl. Osmium) mit ungefähr 60 Vol.-Tl. Alkohol in der Kälte, dampft die Mischung im Vakuum oder auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme vorsichtig zur Trockne und führt die erhaltenen, festen, kolloidalen Hydroxyde evtl. mit Wasserstoff bei niederer Temperatur im Vakuum in die kolloidalen Metalle über. Dunstet man an der Luft ein, so muß von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zugegeben werden, um eine Wiederoxydation des Osmiumhydroxydes zu dem flüchtigen Tetroxyd zu vermeiden. Gegenüber dem Hauptpatent ergibt sich der Vorteil, daß man keine Salze und Alkalien beizumischen braucht und keine Dialyse nötig hat. **(D. R. P. 280 365.)**

Zur Herstellung eines Organosols von metallischem Osmium bringt man Hydrazinhydrat auf eine von Wollfett adsorbierte, stark alkalische Osmiatlösung zur Einwirkung und erhält so Osmiumdioxydhydrat, das sich durch Petroläther dem Wollfett entziehen läßt. Bei richtiger Konzentration gewinnt man dann mit Alkohol ein festes Fällungsprodukt, das, gepulvert in einer Wasserstoffatmosphäre, auf 60° erhitzt zu elementarem Osmium reduziert wird. Das Sol löst sich leicht und vollständig in Äther, Petroläther, Benzin, Benzol und fetten Ölen. **(C. Amberger, Kolloid-Z. 17, 47.)** Vgl. **[384]** und **Bd. III [508]**.

Über die Herstellung haltbarer, flüssiger und in feste Form überführbarer Iridiumhydrosole unter Anwendung von Wasserstoff, Hydrazinhydrat oder Formaldehyd als Reduktionsmittel und protalbin- oder lysalbinsaurem Natron als Schutzkolloide berichtet **C. Paal, Ber. 1917, 722.**

Zur Gewinnung von kolloidalem Palladiumhydroxydul, Rhodium- oder Rutheniumhydroxyd setzt man z. B. 2,71 Tl. krystallisiertem Rhodiumchlorid, entsprechend 1 Tl. Rhodium nebst 6 Tl. krystallisiertem Natriumacetat, gelöst in 60 Tl. Wasser, unter Schütteln 2 Tl. protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid und 3 Tl. wasserfreie Soda zu und erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade bis die ursprünglich dunkelrote Lösung im reflektierten Licht milchig, im durchfallenden tieforange gefärbt ist. Die Flüssigkeit wird gegen Wasser dialysiert, das Dialysat mit einigen Tropfen Sodalösung bei 60—70° zum dünnen Sirup eingeengt und schließlich im Vakuum zur Trockne gedampft. Das trockene, orange gefärbte wasserlösliche Produkt enthält 33,3% Rhodium. Ähnlich bereitet man die Hydrosole der anderen Platinmetalle. **(D. R. P. 248 525.)**

Analog verfährt man auch bei Herstellung von kolloidalem Palladiumwasserstoff durch Erhitzen des Metalles mit protalbinsaurem Natrium im Wasserstoffstrom. Das im Aussehen unveränderte Produkt, das 420 Vol. Tl. Wasserstoff (für 1 Vol. des festen Palladiumhydrosols) enthält, löst sich kolloidal in Wasser, zeigt starke Reduktionswirkungen und gibt den Wasserstoff beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 130—150° wieder ab. **(C. Paal und K. Amberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 527.)**

Zur Herstellung von Katalysatoren dampft man den nicht gewaschenen Niederschlag des Salzes eines katalytisch wirksamen Metalles mit Ammoniak zur Trockne, glüht ihn zur Bildung des Oxydes und reduziert dieses bei 250—350° im Wasserstoffstrom. **(A. P. 1 400 247.)**

Zur Herstellung der zur Ammoniaksynthese verwendeten feinverteilten Metalle versetzt man z. B. eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit einer konzentriert wässerigen Lösung von Gelatose, reduziert das Platin mit Hydrazinhydrat, konzentriert die das kolloidale Metall enthaltende Lösung und trocknet ein oder schüttelt sie mit einem geeigneten Träger, z. B. Asbest, und trocknet bzw. glüht dann erst. Chrom, Ferrochrom und Ferrosilicium oder Chromnickel läßt man zu demselben Zweck nach evtl. Anätzen mit Säuren oder Basen mit 60proz. Gelatoselösung mehrere Tage oder Wochen in einer Kugelmühle mit Stahl- oder Granitkugeln laufen. **(D. R. P. 289 795.)**

384. Platinierte Kontaktstoffträger.

Zur Herstellung platinierter Kohle von hoher katalytischer Kraft gab **Stenhouse** folgende Vorschrift: Holzkohle in gröberen Stücken wird mit einer Lösung von Platinchlorid etwa 10 bis 15 Minuten lang gekocht und hierauf in einem Platintiegel bis zum Rotglühen erhitzt. Man erhält ein Präparat, im äußeren Ansehen nach ganz gleich der Kohle, das jedoch wie Platin die Vereinigung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu Wasser bewirkt, Weingeist sofort in Essig verwandelt usw. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1445.)**

Zur Herstellung eines Kontaktkörpers für katalytische Zwecke mischt man die Platinsalzlösung mit der Lösung von Salzen der Alkalien, alkalischen Erden oder Metalle, dampft das Lösungsgemenge ein, trocknet die Salzkrusten und körnt sie zu annähernd gleicher Korngröße. Das abfallende Pulver wird zu einer nächsten Operation benützt, die Körner können direkt in den Kontaktapparat eingeführt werden. Je nach Art der Salze bleibt der Träger dann unverändert oder beteiligt sich an der Reaktion, und dementsprechend müssen die Salze gewählt werden. Zur Regenerierung rührt man den Kontaktkörper mit Wasser an, filtriert dann von dem auf der Oberfläche der Körner niedergeschlagenen Flugstaub und kocht diesen zur Wiedergewinnung des unlöslichen Platins mit konzentrierter Salzsäure aus. **(D. R. P. 102 244.)**

Zur Herstellung einer Kontaktmasse tränkt man Ton, Meerschaum oder andere poröse unverbrennliche Stoffe mit Platinsalzen und organischen Substanzen wie Zucker bei Gegenwart von Flußsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure, die beim nachfolgenden Trocknen und Glühen der Masse ihre härtende und kittende Wirkung auf Silicate äußern, den Reduktionsprozeß des Platinsalzes unterstützen, der Hauptwirkung nach jedoch die Oberfläche des keramischen Trägers anätzen, so daß die katalytische Kraft der Masse wesentlich erhöht wird, die dann bei gewissen Reaktionen schon in der Kälte in Erscheinung tritt. **(D. R. P. 113 705.)**

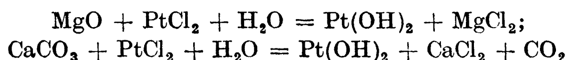
Zur Herstellung platinierter Kontaktsubstanzen tränkt man z. B. Asbest mit der Lösung eines Platinsalzes in Alkohol, Aceton oder Essigäther und verbrennt das Lösungsmittel, so daß sich das Metall auf und in der Faser abscheidet. **(D. R. P. 134 928.)**

Zur Herstellung platinierter Kontaktkörper imprägniert man gesinterte Ton- oder Porzellanmassekugeln oder auch wasserunlösliche basische Schwermetallkörner, Kugeln aus calcinierten Mischungen von Gips mit Wasserglas, kurz rauhe, dichte, jedoch noch saugende Körper mit Eisenvitriollösung, und dann in Gegenwart von Soda in heißem Zustande mit einer Platinchloridlösung. Das sofort reduzierte Platin setzt sich dann in den feinen Poren fest und man erhält durch Wiederholung der Platinchloridbehandlung und abermals völlige Reduktion bei äußerst sparsamem Platinverbrauch sehr wirksame Kontaktkörper. **(D. R. P. 188 503.)**

Die Herstellung von nur an der Oberfläche platinierten Kontaktträgern, wobei die als Träger dienenden porösen Stoffe vor Aufbringung der Platinschicht mit porenschließenden unlöslichen Niederschlägen imprägniert werden, ist in **D. R. P. 218 725** beschrieben.

Zur Herstellung eines Kontaktkörpers für katalytische Zwecke überzieht man Glimmerplättchen durch einfaches Aufpinseln einer Platinsalzlösung bei nur 500° mit einem glänzenden, fest anhaftenden Überzug oder bestreicht den Glimmer zur Erzielung einer kohärenten Edelmetallschicht mit den Verbindungen von Platin, Gold oder Silber mit Thiosulfat (das sind die Präparate Glanzplatin, Glanzgold usw. der Porzellanmalerei) und fällt die Metalle bei Rotglut aus. Derart mit einer dünnen Edelmetallschicht überzogener Glimmer übt in einer Dicke von wenigen hundertsteln Millimetern dieselbe Wirkung aus wie eine Metallfolie, die den 50fachen Gehalt an Edelmetall hat. **(D. R. P. 267 868.)**

Zur Herstellung eines Platinkatalysators suspendiert man 100 Tl. präzipiertes Magnesiumoxyd oder -carbonat oder Calciumcarbonat in 500 Tl. Wasser und setzt eine möglichst salzsäurefreie Lösung von 2,9 Tl. Platinchlorür (gleich 2 Tl. Platin) in 400 Tl. Wasser zu. Nach der Gleichung



$$MgO + PtCl_2 + H_2O = Pt(OH)_2 + MgCl_2;$$
$$CaCO_3 + PtCl_2 + H_2O = Pt(OH)_2 + CaCl_2 + CO_2$$

schlägt sich auf dem überschüssigen Träger Platinhydroxydul nieder; man wäscht das Produkt mit Wasser und trocknet es bei gelinder Wärme unter 100°. **(D. R. P. 256 500.)**

Zur Überführung von Metallen und ihren Legierungen in fein verteilte Form kocht man z. B. 0,13 g Platin in Form von Platinchlorwasserstoffsäure mit einer 2proz. wässerigen Lösung von Gelatose (wässeriges Kochumwandlungsprodukt des Leimes), der man pro 100 g einen

Tropfen Hydrazinhydrat zugesetzt hat, dampft mit oder ohne Zusatz von Asbest ein und erhält so das fein verteilte bzw. in kolloidalem Zustande auf dem Asbest niedergeschlagene Metall. **(D. R. P. 281 305.)**

Als Hydrierungskatalysator eignet sich nach **D. R. P. 346 949** ein mit dem Organosol eines Platinmetalles oder dessen Hydroxyduls versetztes Wollfett. **[383].**

Zur Ausführung von Oxydationsreaktionen bedient man sich mit besserem Erfolge statt der Sauerstoffüberträger der Platingruppe des Rutheniums oder dessen Verbindungen als Katalysatoren. Die mit Hilfe dieses Metalles hervorgebrachten Oxydationswirkungen sollen jene der Platin-Sauerstoffüberträger auch übertreffen, wenn diese mit Sauerstoff und Wasserdampf zusammenarbeiten. **(D. R. P. 275 518.)**

385. Kolloidale Unedelmetalle (-katalysatoren) und Metalloide. Zerstäubungsmethode.

Die Bereitung eines mit Kohle gemischten metallischen Katalysators aus dem Metalloxyd und überschüssiger Kohle ist in **Norw. P. 33 456** beschrieben.

Nach **Norw. P. 33 124** glüht man zur Herstellung eines Katalysators ein Gemisch von Metallnitrat und Zucker in nicht oxydierender Atmosphäre.

Zur Überführung von Metallen in den kolloidalen Zustand erhitzt man z. B. 10 Tl. Wolframpulver, wie es durch vorsichtige Reduktion seines Trioxydes im Wasserstoffstrom oder durch Leichtmetalle entsteht, mit 75 Tl. 15proz. Salzsäure, die man öfters erneuert, unter sehr gutem Rühren 24—48 Stunden im Wasserbade, gießt die Säure ab, wäscht durch Dekantation mit destilliertem Wasser bis das schon gebildete Hydrosolkolloid in Lösung zu gehen beginnt, erwärmt dann 5—24 Stunden nach Zusatz von 75 Tl. einer 1proz. Kaliumcyanidlösung im Wasserbade weiter, wäscht aus, erwärmt dann mit 75 Tl. einer 1proz. Eisenvitriollösung ebenfalls 24 Stunden im Wasserbade, wäscht das Eisen völlig weg und erhält schließlich bei weiterer Behandlung des Materials mit einer 0,5proz. Ätznatronlösung, besonders wenn die Säurebehandlung zwei- bis viermal wiederholt wurde, das Metall in völlig wasserlöslicher Form. Aus der wässerigen Lösung ausgesalzen und gewaschen kann die schwarzgraue Masse im Vakuum oder im Wasserstoffstrom getrocknet werden. (**Kužel**-Verfahren.) **(D. R. P. 197 379.) [397.]**

Zur Peptisation (das ist nach **Graham** die Behandlung eines unlöslichen Kolloides mit genügenden Mengen von Elektrolyten zu seiner Überführung in eine Pseudolösung) der koagulierten Kolloide der Elemente Chrom, Molybdän, anderer Schwermetalle oder des Bors oder Siliciums unterwirft man diese Koagulationsprodukte der Einwirkung von geringen Mengen freier organischer oder anorganischer Basen, und erhält so z. B. aus kolloidalem Wolfram und Ammoniak und Methylamin mit der genügenden Menge destillierten Wassers in kurzer Zeit eine Pseudolösung. **(D. R. P. 186 980.)**

Zur fraktionierten Schlämmung einfacher oder gemischter Stoffe (Erdfarben, Ocker, Kreide, Schwerspat, Talkum usw.) bringt man sie in die wässerige Lösung organischer, die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigender Nichtelektrolyde (Eiweiß, Pepton, Gummi, Leim, Saponin usw.) und schlämmt sodann mechanisch bis zur Entfernung der ultramikroskopischen Teile. Das Verfahren eignet sich auch, angewendet auf Metall- oder Metalloxydpulver (Nickel, Uran, Wolfram, Molybdän, Platin), zu ihrer Überführung in hochdisperse, kolloidale, zur Ausführung katalytischer Prozesse besonders geeignete Form. **(D. R. P. 294 908.)**

Zur Verbesserung von Kontaktmassen der Eisengruppe behandelt man z. B. das zur Herstellung von Wasserstoff dienende schwefelhaltige Eisenoxyd- oder -oxydulpräparat nach vorheriger Behandlung mit Wasserdampf bei 300° mit einer konzentrierten Lösung von 80 Tl. Eisennitrat und 20 Tl. Aluminium- oder Chromnitrat, trocknet und erhitzt zur Zersetzung des Nitrates. **(D. R. P. 304 341.)**

In katalytisch besonders wirksamer Form erhält man graues metallglänzendes Titanpulver, wenn man es im Gemisch mit anderen Metallen auf chemischem, elektrolytischem oder mechanischem Wege auf die Kontaktträger aufbringt. **(D. R. P. 255 071.)**

Zur Herstellung von Kupferhydrosol bringt man entweder sehr verdünnte Lösungen von Cuprisulfat und unterphosphoriger Säure bei 70—80° oder eine ammoniakalische Lösung von Cuprisulfat und Hydrazin zur Wechselwirkung. Wismuthydrosol gewinnt man durch Reduktion von Wismutchlorid mit unterphosphoriger Säure bei Gegenwart von Gummi arabicum in der Wärme. Die erkaltete Lösung verliert ihre Färbung und wird allmählich wasserhell. Die Schwermetallhydrosole, besonders die mit Hydrazinhydrat hergestellten, lassen sich nach der Dialyse im evakuierten Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur klebrigen Konsistenz einengen und sind dann in lauwarmem Wasser fast völlig löslich. Empfindlicher ist nur das Platinsol gegen Elektrolyte, so daß die Auflösung des Hydrosols unter besonderen Vorsichtsmaßregeln geschehen muß. **(A. Gutbier, Z. f. Kolloide 1909, 46.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Tellur löst man 2—3 g reinste Tellursäure in 1 l mehrfach destilliertem Wasser und reduziert vorsichtig bei 40—50° mit Hydrazinhydratlösung **1 : 1000,** bis sich die Farbe nicht mehr ändert. Die schwarzen Lösungen lassen sich durch Dialyse reinigen und geben eingedampft das feste Hydrosol. **(A. Gutbier, Z. f. Kolloide 1909, 180.)**

Zur Herstellung von wasserlöslichem Quecksilber läßt man eine Lösung von 1 Mol. Quecksilberoxydulnitrat in möglichst wenig Salpetersäure unter Umrühren in eine salpetersaure Lösung

von 1—1,5 Mol. Zinnoxydul einfließen, setzt eine konzentrierte Lösung von Ammoniumcitrat zu, bis das gesamte kolloidale Quecksilber als schwarze Masse ausgefallen ist, neutralisiert mit Ammoniak, läßt absetzen, zieht die überstehende Flüssigkeit ab und trocknet den Schlamm, der dann feste, schwarze, metallisch glänzende Stücke bildet, die sich in Wasser dunkel unter starker Fluorescenz lösen. **(D. R. P. 102 958.)**

Zur Herstellung einer kolloidalen Quecksilberlösung elektrolysiert man sehr verdünnte, ca. 0,004fach normale, möglichst säurefreie Mercuronitratlösung mit einem Strom von 220 Volt und 0,2—0,3 Amp. zwischen Platinplatten als Elektroden unter Zusatz von Gelatine zwecks Erhöhung der Haltbarkeit der Lösung. Oder man erzeugt in Leitfähigkeitswässern zwischen einem Zink- oder Eisendraht als Anode und einem amalgamierten Zinkstab als Kathode einen Lichtbogen und erhält so, übrigens auch aus anderen Metallösungen (Blei, Kupfer, Nickel, Eisen, Zink), gelbe bis dunkelbraun gefärbte Flüssigkeiten von verschieden langer Haltbarkeit. **(J. Billitzer, Ber. 35, 1929.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Quecksilber vermischt man Goldsol in einer Verdünnung von 1 : 1 Mill. mit der gleichen Menge einer gleichstarken Quecksilbersalzlösung, die mit 1 pro Mille Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt ist. Das Gold wirkt als Träger für die Quecksilberteilchen und zugleich als Schutzkolloid gegen die Oxydation des Hg. Das Goldsol erhält man durch Zerstäubung von Gold aus Goldelektroden mittels des elektrischen Lichtbogens in einer Ätznatronlösung. Die kolloidale Quecksilberlösung wird subcutan medizinisch angewendet, dürfte sich jedoch auch für verschiedene technische Zwecke eignen. **(D. R. P. 217 724.)**

Zur Verlängerung der Lebensdauer katalytisch wirkender Quecksilberverbindungen bringt man nach **Norw. P. 33 126** gleichzeitig oder abwechselnd mit dem katalytisch wirkenden Prozeß mittels einer Quecksilberanode bei Gegenwart von Quecksilber einen elektrischen Strom zur Wirkung.

Über die Gewinnung von kolloidalem Zirkonium durch Laugung der auf aluminothermischem Wege gewonnenen schwärzlichen, mit Salzsäure vom Magnesium befreiten Zirkonmasse mit Wasser berichtete **Wedekind** auf dem **5. Kongr. f. angew. Chem. 1903.**

Über die Herstellung kolloidalen Zirkons durch Reduktion von Zirkonkaliumfluorid mit metallischem Kalium in einem besonderen Vakuumapparat, die Dialysierbarkeit der so gewonnenen gelbgrauen Kolloidlösungen und ihre ultramikroskopische Untersuchung siehe **E. Wedekind, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 110.**

Zur Herstellung einer kolloidalen Arsenlösung erhitzt man eine klare Lösung von 14 bis 15 Tl. weißer Gelatine in 900 Tl. Wasser und 100 Tl. 30proz. Schwefelsäure mit 1—4 Tl. Arsentrioxyd bei Gegenwart eines eingetauchten Zinkstabes auf dem Wasserbade und dialysiert die schließlich dunkelrotbraun gewordene Lösung. **(D. R. P. Anm. E. 19 995, Kl. 12 i.)**

Zur Herstellung einer kolloidalen orangegelben bis dunkelroten Selenlösung kocht man eine wässerige verdünnte Sulfitlösung kurze Zeit mit einer Messerspitze voll Selen, filtriert und verdünnt 1 ccm der Lösung mit destilliertem Wasser auf 1 l. Beim Ansäuern mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure färbt sich die Flüssigkeit in dem erwähnten Farbton. **(J. Meyer, Z. f. Elektrochem. 25, 80.)** — Über kolloidalen Schwefel s. **Bd. IV. [67].**

Eine heute noch sehr wertvolle Arbeit über elektrische Metallzerstäubung zwecks Herstellung von Spiegeln, namentlich hinsichtlich der Eigenschaften der kolloidal zur Abscheidung gelangenden Metalle von **A. W. Wright** findet sich in **Ind.-Blättern 1878, Nr. 3, 4 u. 5.**

Über die Herstellung kolloidaler Metallösungen durch elektrische Zerstäubung der Metalle unter Wasser zwischen Elektroden des betreffenden Metalles und die Eigenschaften dieser verschieden gefärbten Lösungen siehe die Angaben von **G. Bredig** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 951.**

Zur elektrischen Darstellung kolloidaler Metalle (Zinn, Silber, Gold, Blei, nicht aber Aluminium) suspendiert man die Folie des zu zerstäubenden Metalles in einer Lösungsflüssigkeit, und schließt den Strom von geringer Stärke und einer Potentialdifferenz von etwa 110 Volt zwischen Eisen- oder Aluminiumelektroden bis die Metallblätter unter lebhafter Funkenbildung völlig zerstäubt sind. Man kann auch nach einem anderen Verfahren mit der Sekundärleitung eines großen Funkeninduktoriums arbeiten und gewinnt in diesem Falle mit Wasser, Holzgeist oder Äther als Lösungsmittel Magnesium, Zink, Aluminium, Zinn, Antimon, Eisen, Nickel und die Alkalimetalle in kolloidaler Form. Man erhält so nach der ersten Methode in Methylalkohol braunes kolloidales Zinn, olivgrünes Silber, blauviolettes Gold, tiefbraunes bzw. im reflektierten Licht blauschwarzes Blei. Nach der zweiten Methode der Zersetzung granulierter Metalle unter der Flüssigkeit in absolutem Äther olivgrünes Magnesium, schwarzes Antimon, braun bis schwarze Metalle der Eisengruppe und des Wismuts, ferner in Äther oder Ligroin violettes kolloidales Natrium und blauviolettes Kalium. **(Th. Svedberg, Ber. 1905, 3616.)**

Über die Herstellung kolloidaler Lösungen von Silber, Kupfer, Zinn und Blei (Platin, Aluminium und Cadmium reagieren nicht) durch Zerstäubung der Metalle in ultraviolettem Licht siehe **Svedberg, Ber. 1909, 4375.**

Zur Gewinnung kolloidaler Metalle breitet man auf dem Boden einer mit 1proz. benzolischer Kautschuklösung gefüllten Schale zwischen den eintauchenden Polen eines Induktoriums, zu denen eine Kapazität parallel geschaltet ist, fein verteiltes Blei aus und schließt den Strom. Unter lebhaftem Funkensprühen färbt sich die mit zerstäubtem Blei erfüllte Flüssigkeit tief-

schwarz, läßt sich filtrieren und bildet dann eine unbegrenzt haltbare kolloidale Bleilösung. **(D. R. P. 260 470.)**

So erhält man auch durch Zerstäubung unter luftfreiem Wasser befindlicher Cadmiumelektroden im Lichtbogen von 5—10 Amp. und 30—40 Volt eine tiefbraune, an der Luft oxydable, bei Luftabschluß, nach Zugabe von etwas Gelatine, jedoch lange haltbare kolloidale Cadmiumösung. **(G. Bredig, Zeitschr. f. physikal. Chem. 32, 127.)**

Zur Herstellung von elektrokolloidalen Hydrosolen von Metallen, die sich bei der elektrischen Zerstäubung unter Wasser oxydieren, zerstäubt man z. B. Kupfer in einer Lösung von 0,75 g Natriumhydrosulfit oder 0,75 g Pyrogallol und 1 g Gummi arabicum in 1000 ccm Wasser bei 8 Amp. und 2 Volt und erhält nach der Dialyse der Lösung unter Luftabschluß dunkelrotes Kupferhydrosol. In ähnlicher Weise zerstäubt man Eisen in einer Lösung von 0,75 g Brenzcatechin und 1 g Albumose in 1000 ccm Wasser, säuert die dunkelrote Pseudolösung an, wäscht den abgesetzten Niederschlag unter Luftabschluß mit luftfreiem Wassre und löst ihn in Alkali. **(D. R. P. 326 665.)**

386. Kolloidale (katalytisch wirksame) Metall(-oid)-verbindungen: Oxyde, Dioxyde, Wernersalze.

Die Herstellung der Hydroxydhydrosole des Wismuts, Cers, Thoriums und Zirkoniums durch Dialysierung der betreffenden Nitratlösung in Kühneschen Pergamentschläuchen berichtet **W. Biltz** in **Ber. 35, 4431.**

Zur Herstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen vereinigt man 140 ccm der mit etwas Wasser verdünnten Lösung von 50 g Wismutnitrat in 200 ccm Glycerin mit der Lösung von 100 g des nach **D. R. P. 129 031** und **133 587** hergestellten lysalbinsauren Natriums in 2 l Wasser, löst den erhaltenen Niederschlag in wenig 20proz. Natronlauge, dialysiert gegen Wasser, bis dieses nicht mehr alkalisch ist, und dampft den Dialysatorinhalt im Vakuum zur Trockne. Man erhält ein in kaltem Wasser gelblich lösliches, helles bis braungelbes Pulver, das 11% Wismut enthält und dessen Lösung durch Schwefelwasserstoff wohl braun gefärbt, aber nicht gefällt wird. **(D. R. P. 166 663.)** Nach dem Zusatzpatent verrührt man 400 g der nach **D. R. P. 117 269** erhaltenen Wismuteiweißverbindung mit 1,35 l Wasser, fügt weiter 250 g 35proz. Natronlauge zu, erwärmt allmählich auf 80—90°, filtriert, dialysiert und verfährt weiterhin wie im Hauptpatent. **(D. R. P. 172 683.)**

Ein Verfahren zur Darstellung von kolloidalen Metalloxyden oder Hydroxyden (Ag, Hg, Co, Ni, Fe, Mn, Au, Bi) mittels der nach **D. R. P. 129 031** und **133 587** gewonnenen Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodukten **[380]** ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit den Metallsalzen in Gegenwart überschüssiger Alkalien zur Reaktion bringt und die erhaltenen kolloidalen Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt. Die Präparate eignen sich zur Herstellung keramischer Farben. **(D. R. P. 179 980, 180 729** und **180 730.)**

Über die katalytische Wirkung der aus Fasertonerde und mit Ammoniak gefällten Metallverbindungen erhaltenen Metall- und Metalloxydtonerden, z. B. die Reduktion von Kohlensäure durch Palladiumtonerde zu Ameisensäure bzw. Formaldehyd oder die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd mit Mangantonerde siehe **M. Kleinstück, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1105.**

Zur Überführung unlöslicher wasserhaltiger Metalloxyde in gelöste oder pseudogelöste Form, zur Reinigung solcher Metalloxyde von unlöslichen Verunreinigungen oder zu ihrer Trennung von anderen evtl. gefärbten Metalloxyden, behandelt man sie unter Vermeidung jedes Alkaliüberschusses mit 0,5—5proz. wässerigen Lösungen von Fettsäuren oder Harzseife, und zwar in einer Verdünnung, daß z. B. Eisenoxyd nicht gefällt wird, sondern in der Lösung suspendiert bleibt. **(D. R. P. 225 707.)**

Zur Gewinnung von Sulfaten, Phosphaten und Oxalaten der Erdalkalien in kolloidaler Form löst man die Oxyde in Methylalkohol und versetzt die Lösung mit den betreffenden Säuren. Die erhaltenen Lösungen, die vermutlich esterartige Verbindungen enthalten, bleiben bei Zusatz organischer Lösungsmittel (Benzol usw.) klar. **(C. Neuberg** und **B. Rewald, Z. f. Kolloide 1908, 321** u. **354.)**

Zur elektrischen Erzeugung von kolloidalen Metalloxyden speist man Elektroden aus dem betreffenden Metall, die in einem evtl. mit einem Schutzkolloid versetzten Dispersionsmittel liegen, mit Gleich- oder Wechselstrom, oxydiert die Metalle so anodisch und zerstäubt die gebildeten Oxydschichten durch Entladungen eines zu den Elektroden parallel geschalteten Kondensators mit Nebenstromanschluß in das Dispersionsmittel. **(D. R. P. 332 200.)**

Zur Herstellung von Mangansuperoxyd, Chromdioxyd und Bleidioxyd in kolloidaler fester Form enthaltenden Präparaten reduziert man die wässerigen Lösungen von Permanganaten, Manganaten oder Bichromaten bzw. oxydiert die wässerige Lösung eines Bleisalzes in Gegenwart von Gummi arabicum oder von Stärke und fällt die haltbaren kolloidalen Metallpräparate mit Alkohol aus oder dunstet die Lösungen ein. **(D. R. P. 227 491.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Bleidioxyd trägt man 8 g Ammoniumhexachloroplumbat in 1 l 0,2proz. Gummilösung unter Zusatz von 160 ccm $^1/_5$-n Ammoniaklösung ein. In **Z. f. Kolloide 12, 171** beschreiben **A. Gutbier** und **E. Sauer** die Eigenschaften, namentlich das Verhalten dieses Bleidioxydes gegen Elektrolyte.

Über eine neue Bildungsweise von kolloidalem Mangandioxyd durch unvollkommene Oxydation einer alkalischen Glucoselösung mit Kaliumpermanganat siehe **E. J. Witzemann**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 425.**

Zur Bereitung eines Kontaktkörpers, der sich besonders für die Synthese aromatischer Amine eignet, teigt man 130 Tl. Bimsstein mit 25 Tl. Kupferoxalat und 1 Tl. Magnesiumoxyd unter Zusatz von Wasser an, trocknet die Masse im Ofen, erhitzt auf 200° und schließlich auf dieselbe Temperatur im Wasserstoffstrom. Nach dem Zusatzpatent kann man auch Salze oder Oxyde anderer Schwermetalle neben den Kupfersalzen verwenden und erhitzt dann z. B., wie im Hauptpatent, einen Teig aus 130 Tl. Bimsstein mit 20 Tl. 40proz. Natriumsilicatlösung, 24,3 Tl. Kupfercarbonat, 2,7 Tl. Zinkcarbonat und etwas Wasser. **(D. R. P. 282 568** und **283 449.)**

Besonders das nach **A. P. 1401117** hergestellte schwammige Kupferoxyd soll ausgezeichnete katalysatorische Eigenschaften besitzen.

Als katalytisch wirksame Substanz eignen sich auch die sog. Wernersalze, die man unter Luftabschluß auf Temperaturen erhitzt, die jene nicht überschreiten, bei denen die Kontaktsubstanz verwendet werden soll oder die man in ursprünglicher Form oder auf Trägern verteilt im Stickstoffstrom bzw. im Strom jener Gase erhitzt, die während der katalytischen Reaktion zur Wirkung gelangen. Speziell für die Fetthärtung kann man diese Salze auch in feinverteilter Form in Flüssigkeiten erhitzen. Diese Wernersalze sind schwermetallhaltige Doppelsalze und komplexe Salze von Art des Chromidcyankaliums, Ammoniumferrimolybdats, Ammoniumnatriumkobalticyanids, Carbonatopentaminkobaltnitrats, Nitratopurpureonitrats (sämtlich für die Ammoniaksynthese) des Luteochromferricyanids (zur Ammoniakverbrennung), des Kobalthydroxonitrits (Schwefelsäureanhydrid) und des Hexaquochromacetats und des Hexaquochrompropionats für die organische Synthese. **(D. R. P. 307 380.)**

387. Kolloidale Metallsäuren, -salze, -sulfide.

Über die Herstellung des Hydrosols der Wolframsäure siehe **A. Müller, Z. f. Kolloide 8, 93.**

Zur Herstellung von kolloidaler Vanadinsäure schmilzt man die sonst im Wasser kaum lösliche Säure und läßt sie durch plötzliches Abschrecken erstarren. In diesem Zustande löst sie sich zum größten Teil Kolloid auf und wird aus der Lösung durch einen Tropfen Ammoniumchloridlösung braun, amorph, flockig ausgefällt. Die über dem Gel verbleibende Flüssigkeit stellt eine gesättigte wahre Lösung der Säure dar, die auf dem Wasserbade eingedampft eine dunkelbraune glänzende, in destilliertem Wasser völlig lösliche Haut hinterläßt. **(E. Müller, Z. f. Kolloide 1911, 302.)**

Zur Bereitung einer vanadiumhaltigen Kontaktmasse fällt man eine schwach sauere Ammoniumvanadatlösung im Gemisch mit Eisenchlorid mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, trocknet und erhitzt das Ganze vorsichtig zum Vertreiben des Salmiaks. Der Vanadiumgehalt der Lösung wird im Verhältnis zum Eisengehalt so niedrig gewählt, daß bei den höchsten im elektrischen Ofen auftretenden Temperaturen die fertige Oxydmasse nicht frittet. **(D. R. P. 266 190.)** Man erhält so eine komplexes Vanadium enthaltende Kontaktmasse, deren Wirksamkeit die Summe der katalytischen Wirkungen der Komponenten wesentlich überschreitet und sich dem Platin nähert. Ferner ist der Vanadiumgehalt der Masse derart niedrig, daß auch bei Überhitzungen in den Kontaktkammern die Bildung leichtschmelzbarer Verbindungen, deren Anwesenheit den Gasdurchgang stören würde, vermieden wird.

Zur Herstellung eines beim Schwefelsäurekontaktverfahren dem Platin in der Wirksamkeit nahekommenden Katalysators belädt man indifferente Träger mit Vanadinsäure oder deren Verbindungen. **(D. R. P. 291 792.)**

Zur Herstellung wasserlöslichen, stark antiseptisch wirkenden Silberchromates in kolloidaler Form, das, vor Licht geschützt aufbewahrt, haltbar ist, vermischt man die wässerigen Lösungen von 40 Tl. Albumose in 1000 Tl. Wasser, und je 20 Tl. Silbernitrat und Kaliumbichromat in je 500 Tl. Wasser, fügt bis zur Rotfärbung des Gemisches Alkali zu, fällt das Chromat durch Ansäuern aus, filtriert, wäscht es und dunstet die mit wenig Alkali überneutral gestellte Lösung ein. **(D. R. P. 166 154.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Calciumfluorid gießt man wenig Calciumchloridlösung in überschüssige Calciumfluoridlösung und erhält eine opalisierende Flüssigkeit, die dialysiert 0,15—0,25% des Kolloides enthält und ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nur durch Verdampfen im Vakuum bis zu einem Gehalt von 2,5% konzentriert werden kann. **(E. Paterno** und **A. Mazzucchelli,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1384.)**

Zur Herstellung von kolloidalen Erdalkalisalzen versetzt man z. B. die Lösung des wasserfreien Bariumoxyds in absolutem Methylalkohol mit verdünnter wässeriger Schwefelsäure und erhält so gelatinöses Bariumsulfat, das auch nach dem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid im Gelzustande verbleibt und geglüht porzellanähnliche, durchsichtige Stücke bildet. Auf ähnliche Weise stellte **C. Neuberg** das kolloidale Carbonat, Sulfoxyd und Sulfid des Bariums her. Die Körper haben pharmakologisches Interesse und dienen auch statt des Alkalialkylats zu Verseifungszwecken. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1597.)**

Zur Erzeugung kolloidaler Metallchloride und -sulfate in fester Form behandelt man die Metallsalze organischer Carbonsäuren, also z. B. salicylsaures Calcium, mit Thionylchlorid im Überschuß und erwärmt bis nach Beendigung der Schwefeldioxydabspaltung zwei Schichten

entstehen, von denen die untere als prächtig in allen Farben irisierende gallertige Masse das kolloidale Calciumchlorid enthält:



$$R \cdot COOMe + SOCl_2 = MeCl + R \cdot COCl + SO_2 \text{ und } 2\,R \cdot COOMe + SO_2Cl_2 = 2\,R \cdot COCl + Me_2SO_4$$

Man dekantiert, löst die Gallerte in absolutem Alkohol und versetzt die erhaltene Lösung zur Reinigung und schließlichen Ausfällung des kolloidalen Calciumchlorids (dessen feine Flocken dann im Vakuum getrocknet werden) mit Äther. **(D. R. P. 263 286.)**

Zur Herstellung von Quecksilbersulfid in kolloidaler fester Form enthaltenen Präparaten versetzt man das Gemenge der Lösungen von 100 Tl. Quecksilberchlorid in 2000 Tl. Wasser und von 100 Tl. Gummi arabicum oder Dextrin in 500 Tl. Wasser mit Natronlauge, leitet in die rotgelbe, alkalische, kolloidale Lösung des Oxydes bis zum deutlichen Geruch Schwefelwasserstoff ein, dialysiert und dampft zur Trockne. **(D. R. P. 229 706.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Metallsulfiden, z. B. zur Herstellung von Antimonsulfid, verwendet man als Anode Antimon und als Kathode dasselbe in Schwefel eingebettete Metall. Man arbeitet mit Kochsalzlösung als Elektrolyt einer Stromdichte von 2 Amp./qdm 3—4 Volt Spannung bei 60—70° und vermeidet die Bildung von Chlor und Schwefelwasserstoff dadurch, daß man in sehr konzentrierter Lösung elektrolysiert. Bei Verwendung von Cadmiumelektroden kann man nach diesem Verfahren sehr reines, als Malerfarbe verwendbares Cadmiumsulfid gewinnen. **(D. R. P. 332 199.)**

Zur Herstellung einer kolloidalen Lösung von Kalomel in flüssigem Paraffin verfährt man nach **D. R. P. 296 637** im Sinne des Hauptpatentes **293 848 [379]** in der Weise, daß man eine Lösung von 100 g Quecksilberoxydulnitrat in etwa 4 l Wasser in die Lösung von 2—10 g Natriumnaphthenat und 18 g Kochsalz in $^1/_2$ l Wasser eingießt, den ausgeschiedenen Niederschlag von Quecksilberchlorür und Quecksilbernaphthenat filtriert, wäscht und bei 90—100° im Trockenschrank rasch trocknet. Diese Substanz wird dann mit flüssigem Paraffin verrieben, so daß eine Paste entsteht, die sich in Erdöl weiß opalescierend, in der Durchsicht homogen gelb gefärbt erscheinend, löst. Die Opalescenz und Gelbfärbung rühren vom kolloidalen Kalomel her.

Über kolloidalen Schwefel s. **Bd. IV [67]**, vgl. **Bd. III [503]**.

388. Nickel-(besonders Fetthärtungs-)katalysatoren.

S. Bd. III [378 ff.]

Zur Herstellung eines Metallkatalysators zur Wasserstoffanlagerung oder -abspaltung, besonders verwendbar für die Kampfersynthese aus Borneol, dampft man das für diese Synthese nicht verwendbare reine Nickelnitrat mit 0,14% verdünnter reiner Natronlauge (als Na_2O berechnet) zur Trockne, glüht das Nitrat zu Nickeloxyd und reduziert es zu metallischem Nickel, das nunmehr stark aktiv ist. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Natronlauge durch 1% (des Nickelnitrats) Natriumnitrat oder 0,5% Natriumsulfat oder auch Bariumchlorid und verfährt ebenso. **(D. R. P. 219 043 und 219 044.)**

Zur Abscheidung des als Katalysator dienenden Nickels in so feiner Form, daß das tintenschwarze Reaktionsgemisch sich erst nach stundenlangem Stehen absetzt, zersetzt man Nickelcarbonyl **[184]** oder leitet nickelcarbonylhaltige Gase in das flüssige, der Einwirkung von Wasserstoff zu unterwerfende Ausgangsmaterial bei einer Temperatur ein, die oberhalb der Zersetzungstemperatur des Nickelcarbonyles liegt. Man erhält so ein den Anforderungen **Sabatiers Bd. III [381]** an ein derartiges Kontaktmaterial genügendes Produkt. **(D. R. P. 241 823.)**

Zur Reinigung des Nickelcarbonyls für Hydrierungszwecke befreit man es im rohen Zustande durch Überleiten über aktivierte Holzkohle oder mit Erdnußöl getränktem Koks vom Kohlenoxyd und leitet dann bei 100° Wasserstoff durch den Apparat, wobei das Gas das absorbierte Nickelcarbonyl frei macht und mitreißt. **(E. P. 152 740/1919.)**

Zur Herstellung einer nickelhaltigen Kontaktmasse tränkt man Kieselgur mit Nickelkohlenoxyd und erwärmt den porösen Stoff zum Niederschlagen metallischen Nickels, worauf das nickelhaltige Pulver unter Luftabschluß mit Öl zu einer emulsions- oder pastenartigen Masse angerieben wird, die sich während des Prozesses der Fetthärtung sehr fein versprühen läßt und die Wasserstoffanlagerung in hohem Maße befördert. Nach Verbrauch der Kontaktmasse reinigt man sie, extrahiert das Nickel und stellt aus ihm wieder das Nickeltetracarbonyl dar. **(D. R. P. Anm. B. 69 653, Kl. 12 g.)**

Zur Gewinnung eines in der Fettindustrie als Katalysator verwendbaren Nickeloxydpräparates verfährt man nach **D. R. P. 260 009** in folgender Weise: Man löst reines metallisches Nickel in einem Gemenge gleicher Teile Wasser und Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,42), erhitzt die Lösung zum Sieden, um den Salpetersäureüberschuß zu entfernen und etwa vorhandenes Eisen als Eisenoxydhydrat abzuscheiden, dampft die Nickelnitratlösung nach der Filtration auf ein spez. Gewicht von 1,6 ein und versetzt je 1 l dieser Flüssigkeit (entsprechend 250 g Nickel) mit 180 g gepulvertem Rohrzucker. Läßt man nun diese Lösung langsam in eine auf schwache Rotglut erhitzte Muffel einfließen und erhitzt so lange, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, so erhält man das für katalytische Zwecke besonders geeignete voluminöse Nickeloxyd, das man mit einem Kratzer aus der Muffel herausholt. In ähnlicher Weise werden auch Kobaltoxyd, Eisenoxyd und andere katalytisch wirksame Metalloxyde hergestellt, wobei man sich an Stelle

des Rohrzuckers auch anderer kohlenstoffreicher wasserlöslicher, organischer Substanzen (Stärke, Dextrin, Gummi, Weinsäure) bedienen kann.

Zur Herstellung einer haltbaren, zum Härten von Fettstoffen geeigneten Kontaktmasse schlägt man das Kontaktmetall in pyrophorischer Form auf einen anorganischen, pulverförmigen Träger nieder und reibt die Masse sofort mit Öl zu einer Emulsion an, in der die Katalysatorteilchen mikroskopisch fein verteilt sind und sich nicht absetzen. **(D. R. P. 286 789.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens reibt man die erkaltete, auf einen anorganischen Träger niedergeschlagene pyrophorische Kontaktmasse in einer Kohlensäure- oder sonstigen indifferenten Atmosphäre mit dem Öl an. **(D. R. P. 312 427.)**

Zur Herstellung eines Katalysators reduziert man ein Gemisch von Öl und einer nicht katalytisch wirkenden Nickelverbindung z. B. im Wasserstoffstrom. **(A. P. 1 369 013.)**

Einen Katalysator, der die Fetthärtungsdauer auf 10—15 Minuten und die Reduktionstemperatur auf 160° herabsetzt, erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1920, 713** in der Weise, daß man aus einer Mischung der wässerigen Lösungen eines Nickel- und eines Magnesium- oder Aluminiumsalzes mit Wasserglaslösung die Metalle kolloidal ausfällt und das gut gewaschene, bei 100° getrocknete blaßgrüne Pulver im Wasserstoffstrom erhitzt und abkühlt. Das nunmehr dunkelgraue Pulver muß unter Öl aufbewahrt werden. Man verwendet es in der Menge von 0,2—0,5% auf das Fettgewicht bezogen und leitet in das 48—42° warme Öl Wasserstoff ein, wobei der Prozeß in 15—20 Minuten beendet ist.

Zur Fetthärtung oder zu anderen Reaktionen der Wasserstoffanlagerung oder -abspaltung verwendet man Kontaktmassen, die man erhält, wenn man Nickelcarbonat mit der Lösung von Natriumsilicofluorid oder anderen Silicofluoriden (Aluminium, Calcium, Kalium) oder auch anderen Fluorverbindungen (Barium, Calciumbor, Kaliumtitan) tränkt, das Gemisch trocknet und reduziert. Oder man kann auch Nickeldrahtnetz in der Weise aktivieren, daß man es mit verdünnter Salpetersäure anätzt, dann mit Ammoniumsilicofluorid benetzt, Aluminiumnitrat in geringer Menge zufügt, trocknet und reduziert. Mit Hilfe dieses Kontaktmittels, erhalten z. B. aus 100 Tl. Nickelcarbonat und der Lösung von 5 Tl. Natriumsilicofluorid, vermag man Leinöl bei 120° unter 10 Atm. Druck leicht mit Wasserstoff zu hydrogenisieren. **(D. R. P. 282 782.)**

Einen feinverteilten, mit trockener, gefällter, nichtkolloidaler Kieselsäure durchsetzten Nickelkatalysator erhält man nach **A. P. 1 391 666** durch Reduktion eines eingetrockneten Gemenges von Wasser, einer organischen Nickelverbindung und Wasserglas im Wasserstoffstrom.

Zur Herstellung von Metalladsorptionen zerstäubt man das Metall in Wasser in Gegenwart eines anorganischen Suspensionskolloides oder von fein verteilter Kohle (oder Carborundum, reinem Ton, Kaolin, amorpher Kieselsäure usw.). Man erhält so eine feste Adsorptionsverbindung zwischen Kolloid und Metall, die filtriert und gewaschen, z. B. im Falle als die an Kieselsäure gebundene Nickeladsorption vorliegt, direkt als Katalysator verwendet werden kann. **(D. R. P. 295 222.)**

Um Bolus oder andere Stoffe mit großer Oberfläche z. B. mit Nickel zu überziehen, elektrolysiert man eine wässerige Bolussuspension unter Zusatz von 1% Hydrazinhydrat mit Nickelelektroden, von denen die eine feststeht und die andere als Rührer zeitweilig an den festen Pol anschlägt, wobei in dem entstehenden Lichtbogen das Nickel zerstäubt wird, und sich auf den schwebenden Bolusteilchen niederschlägt. **(D. R. P. 330 306.)**

Fetthärtungskatalysatoren (das pyrophore Metall) erhält man, nach **E. P. 72/1912**, wenn man das Gemenge von Bimsstein oder Kieselgur mit einer Lösung von Kupfer-, Nickel- oder anderen Metallsalzen in Schwefelsäure mit Soda versetzt, das gebildete Carbonat des betreffenden Metalles durch Erhitzen zunächst in das Oxyd und dieses dann durch Reduktion in der Wasserstoffatmosphäre in das fein verteilte Metall überführt. Siehe auch **E. P. 15 440/1911** in **Bd. III [380 ff.]**.

Einen nicht pyrophoren Fetthärtungskatalysator erhält man nach **Norw. P. 31 406** durch Reduktion des bei Fällung einer Nickellösung in Gegenwart eines indifferenten Trägers mit Boraxlösung erhaltenen Niederschlages im Wasserstoffstrom.

Zur Herstellung von Fetthärtungskatalysatoren erhitzt man fettsaure Salze von Nickel, Kobalt, Eisen oder Kupfer in einem fetten Öl unter Luftabschluß bis die Masse schwarz wird, zweckmäßig im Stickstoff- oder Kohlensäuregasstrom. **(E. P. 12 041/1913.)**

Zur Herstellung einer Fetthärtungskontaktmasse tränkt man Kieselgur oder Asbest mit einer Nickelacetatlösung, verreibt die getrocknete Masse in etwas Öl zu mikroskopischer Feinheit und erhitzt sie im geschlossenen Vakuumapparat unter Rühren auf 150—200°, bis alles Wasser und ein Teil der flüchtigen Säure, der sonst während der Reduktion im Autoklaven frei würde, entfernt sind. Man beseitigt so einen den Härtungsprozeß störenden Faktor und erhält einen lange haltbaren und transportfähigen Katalysator, dessen Wirksamkeit noch steigt, wenn man zum Schluß der Operation Wasserstoff durch den Apparat leitet. **(D. R. P. 304 043.)**

Nach **E. P. 2520/1907** tränkt man Bimsstein oder porösen Ton mit der Lösung eines Metallsalzes und trocknet, worauf das Öl aufgesprengt und die heiße Masse mit Wasserstoff behandelt wird.

Ein fabrikatorisches Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Nickel für katalytische Zwecke durch Reduktion in kontinuierlichem Betrieb, bei dem das Pulver im Gegenstrom dem aufsteigenden Wasserstoff entgegengeführt wird, ist in **D. R. P. 318 177** beschrieben.

Voluminöse, spezifisch leichte Metalloxydkatalysatoren erhält man wie folgt: Man löst reines metallisches Nickel in mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,42, erhitzt dann zur Bindung der überschüssigen Säure und zur Fällung

etwa vorhandenen Eisens noch zwei Stunden mit überschüssigem Nickel zum Sieden, dampft die filtrierte Nickelnitratlösung auf ein spez. Gewicht von 1,6 ein und verrührt je 1 l dieser Flüssigkeit, entsprechend 250 g Nickel mit 180 g gepulvertem Rohrzucker. Die Lösung läßt man in Portionen in eine rotglühende Muffel einlaufen, erhitzt so lange rote Dämpfe entweichen, entfernt die voluminöse Nickeloxydmasse und trägt dann erst eine neue Portion ein. **(D. R. P. 260 009.)**

Zur Herstellung eines Fetthärtungskatalysators vermischt man zunächst 3 Tl. 33 proz. Glycerin mit 2,5 Tl. 62 proz. Salpetersäure, fügt etwas Kaliumnitritlösung zu, läßt 3—4 Tage bei 25—30° stehen, erhitzt nunmehr auf 90° und füllt nach dem Abkühlen mit Wasser bis zum ursprünglichen Gewicht auf. Um die Reaktion schon nach 12—36 Stunden zu beenden, läßt man die Salpetersäure, statt sie mit dem Glycerin zu mischen, auf den Boden des Gefäßes laufen und erhält auch so eine Lösung, von der 1 ccm 40—42 ccm $^1/_{10}$ Normallauge neutralisiert. Man fügt nun nach der Neutralisation mit Nickelcarbonat zur Herstellung des Metallkatalysators 0,6 Tl. Nickelnitrat mit Krystallwasser und 2 Tl. Bimsstein oder Ton zu, dampft zur Trockne und zersetzt die Masse durch Erhitzen unter Luftabschluß, bzw. dampft mit 3 Tl. des krystallisierten Nickelnitrats bis zum Sirup ein und zersetzt die Masse ebenfalls durch Erhitzen. Diese organischen Nickelkatalysatoren sind außerordentlich emulgierbar und bewirken die Hydrierung schon bei einer Temperatur von 140—150°. **(D. R. P. 292 894.)**

Nach **D. R. P. 330 811, Zusatz zu 292 649 Bd. III [381]**, verwendet man als katalytische Hydrierungsmasse das kolloidal verteilte Produkt, das man erhält, wenn man ein Gemisch von Fett oder Fettsäure mit einem Nickeloxyd im Wasserstoffstrom erhitzt.

Eine kolloidale Nickellösung, deren kastanienbraunes Sol sehr beständig ist, erhält man ferner nach **C. Keller** durch Erhitzen einer Lösung von Nickel f o r m i a t und Gelatine oder Gummi arabicum als Schutzkolloid in Glycerin unter Durchleiten von Wasserstoff auf 200—210°. **(Ber. 50, 1509.)**

Nach **A. P. 1 375 368** fällt man aus einer Nickelsalzlösung N i c k e l c a r b o n a t, mischt **das** gewaschene Produkt mit einem indifferenten Pulver, trocknet die Masse bei niedriger Temperatur und reduziert sie im Wasserstoffstrom.

Über Katalysatoren zur Fetthärtung siehe auch **A. P. 1 172 062** und **1 171 902** u. **Bd. III [374 ff.]**.

389. Kontaktgifte und Katalysatorregenerierung.

Besonders Q u e c k s i l b e r und noch rascher Quecksilberoxyd vernichten das Katalysationsvermögen des kolloidalen Palladiums gegenüber Knallgas und Hydrogenisationsreaktionen, stören es jedoch nicht bei der Anwendung des Palladiumhydrosols auf Wasserstoffsuperoxyd. Gefälltes Eisenhydroxyd ist ohne Einfluß, Kupferhydroxyd bewirkt fortschreitende Lähmung des Katalysators und Zinkhydroxyd verlangsamt zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit, erhöht sie aber allmählich wieder. Über die Ursache dieser Erscheinung und die Rolle, die freies Alkali bei diesen Peptisationsvorgängen des Palladiumhydrosols spielt, siehe **C. Paal** und **W. Hartmann** in **Ber. 1918, 711 u. 894.**

Zur trockenen Reinigung bzw. Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen behandelt man sie in warmem Zustande mit einem trockenen C h l o r gasstrom. Das Chlor bildet mit den die Vergiftung der Kontaktstoffe bewirkenden Metallen (Quecksilber, Antimon, Arsen) flüchtige Verbindungen, die abdestillieren, worauf die Platinmasse direkt wieder zur Verwendung für die Schwefelsäurefabrikation bereit ist. **(D. R. P. 115 333.)**

Über Kontaktgifte, besonders die die Kontaktsubstanzen schwer schädigende a r s e n i g e S ä u r e und deren Entfernung durch vorgelegtes Eisenoxyd, das sämtliches Arsen der Kiesofengase festhält, siehe **E. Opl, Chem.-Ztg. 1905, 757.**

Nach einem anderen Verfahren reaktiviert man die durch Arsen vergiftete Platinkontaktsubstanz dadurch, daß man den in den Kontakt einströmenden heißen Röstgasen so lange W a s s e r d a m p f beimischt, bis in den austretenden Reaktionsgasen keine Arsenverbindungen mehr nachweisbar sind. **(D. R. P. 135 887.)**

Zur Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmassen im Schwefelsäurekontaktverfahren setzt man dem Röstgasstrom geringe Mengen flüchtiger Halogenverbindungen (Salzsäure, Salmiak, Phosgen, Sulfurylchlorid) zu, bis die Regeneration beendet bzw. eine Verflüchtigung der verunreinigenden Substanzen nicht mehr wahrnehmbar ist. **(D. R. P. 142 895.)**

Zur R e a k t i v i e r u n g unwirksam gewordene P l a t i n k o n t a k t m a s s e, z. B. des Schwefelsäurekontaktverfahrens, behandelt man sie bei höherer Temperatur mit trockenem S c h w e f e l d i o x y d g a s allein oder im Gemenge mit anderen Gasen oder mit Röstgasen, die überschüssiges Schwefeldioxyd enthalten. Das Verfahren reinigt die Masse zwar nicht vom Flugstaub, der sich ohnehin mechanisch leicht entfernen läßt, sondern von Kontaktgiften, namentlich von A r s e n. **(D. R. P. 148 196.)**

Zur Wiederbelebung unwirksam gewordener Wasserstoffanlagerungskatalysatoren behandelt man diese mit zur Lösung des Metalles eben oder nicht völlig ausreichenden Säuremengen, fällt die saure Lösung mit Alkali, filtriert den Niederschlag, wäscht ihn aus und reduziert ihn unter sehr allmählicher Temperatursteigerung im Wasserstoffstrom so, daß pro Stunde 150° und in 4—5 Stunden 650° Temperatursteigerung erreicht werden. **(D. R. P. 324 580.)**

Zur Wiederbelebung unwirksam gewordener Wasserstoffkatalysatoren behandelt man sie nach völliger Entfernung der anhaftenden organischen Substanz mit einer zur vollständigen

Lösung des katalytisch wirksamen Metalles nicht ausreichenden Menge Säure oder Bisulfat und schlägt den in Lösung gegangenen Teil auf dem ungelöst gebliebenen wieder nieder. Die geringe Säuremenge bewirkt z. B. die teilweise Lösung des Nickels und eine weitgehende Auflockerung des ungelöst bleibenden Oxydes, so daß ein Katalysator von der ursprünglichen Wirksamkeit erhalten wird. **(D. R. P. 313 192.)**

Zur Wiederbelebung von Fetthärtungskatalysatoren verrührt man sie nach mechanischer Abtrennung des Hartfettes in der Wärme mit gut raffiniertem z. B. Olivenöl während 45 Minuten, trennt dann das Öl ab, kocht mit Äther aus und erhitzt den Katalysator, z. B. das Nickelborat, während 45 Minuten im Wasserstoffstrom auf 430—440°. **(D. R. P. 319 332.)**

Nach **Norw. P. 33 639** werden die verbrauchten Metallkatalysatoren durch bloßes Erhitzen auf höchstens 600° von den organischen Verbindungen befreit.

Über Wiederbelebung speziell der Fetthärtungs-Katalisatoren s. **Bd. III** [380].

Metallschwämme, -bronzen, -pulver, -körner.

390. Platin-(Nickel-)moor, Edelmetall-, Blei-, Zinn-, Eisenschwamm.

Zur Herstellung eines katalytisch sehr wirksamen Platinschwarz kocht man nach **R. Böttger, D. Ind.-Ztg. 1877, 238** eine Platinchloridlösung mit einer geringen Menge von Seignettesalz (weinsaures Kalinatron). Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung ist auch sämtliches Platin in feinverteilter Form ausgeschieden, wird filtriert, gewaschen und getrocknet.

Weitere Vorschriften zur Bereitung von Platinschwarz, z. B. nach **C. Bruner**, durch Fällung einer Platinchloridlösung mit frisch bereitetem, metallischem Eisen und nach **C. W. Hempel** durch einfaches Fällen einer Platinchloridlösung mit Eisenvitriol und Natronlauge finden sich in **Dingl. Journ. 150, 376** bzw. **149, 444.**

Über Herstellung eines sehr wirksamen Platinmoors siehe **O. Löw**, Ref. in **Jahresber. f. chem. Techn. 1890, 429.**

Platinmoor wird nach **Zdrawkowitch, Dingl. Journ. 221, 288** in wirksamster Form erhalten, wenn man Glycerin mit Kalilauge versetzt, bis zum Sieden erhitzt und tropfenweise Platinchlorid zusetzt.

Nach **J. L. Smith, Dingl. Journ. 204, 76** kann man Platinmoor auch aus Kaliumplatinchlorid erhalten, indem man dieses im Wasserstoffstrome auf 225—260° erhitzt. Man wäscht dann mit Wasser aus, behandelt das Produkt mit etwas Kalilauge und wäscht schließlich noch einmal erschöpfend aus.

Zur Herstellung von Platinschwarz versetzt man nach **F. A. Mc. Dermoll, Chem.-Ztg. Rep. 1911, 218** eine Lösung von 0,5 g Platinchloridchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser mit einem Überschuß von Aluminiumblechabfällen. Es entsteht rasch eine tiefschwarze, kolloidale Platinlösung. Durch Zusatz von Salzsäure wird der Rest des Aluminiums in Lösung gebracht, worauf man aufkocht und das feinflockige Platinschwarz nach wiederholtem Waschen mit heißer Salzsäure und schließlich mit Wasser über Schwefelsäure im Vakuum trocknet.

Nach **R. Feulgen** stellt man einen Platinmoor von hoher katalytischer Wirksamkeit, von dem 1% genügt, um 10proz. eisessigsauer gelöste Ölsäure beim Schütteln mit Wasserstoff in 5 Minuten völlig zu hydrieren, in folgender Weise her: Man löst 5 g Platinchlorid in 15 ccm Wasser, fügt 7 ccm Formaldehyd und dann unter Kühlung die Lösung von 6 g Ätznatron 10 ccm Wasser zu, läßt $^1/_2$ Stunde stehen, wärmt im Wasserbade bis zur Vollendung der Reduktion auf 55° an, verdünnt auf 250 ccm, schüttelt kräftig durch und erhält den feinen Niederschlag des Metalles in gut absetzenden Flocken, von denen man die farblose Flüssigkeit abgießt. Man füllt frisches Wasser nach, stellt stark essigsauer und erhält abermals große Flocken, die nunmehr gewaschen werden können, ohne daß eine kolloidale Lösung entstünde. Man saugt dann ab, wäscht das Metall, um seine spätere Zersetzung zu verhüten gut aus und trocknet den Niederschlag im Vakuum über Schwefelsäure. **(Ber. d. d. chem. Ges. 1921, 350.)**

Nach **A. Wagner, Polyt. Zentr.-Bl. 1850, Nr. 1** erhält man einen Ersatz für feinverteiltes Platin durch Trocknen des Niederschlages von basisch chromsaurem Kupferoxyd, den man durch Fällung gesättigter Lösungen von Kupfervitriol und Kaliumbichromat mit kohlensaurem Ammoniak gewinnt.

Zur Herstellung platinmoorähnlicher Katalysatoren aus Chrom, Titan, Zirkon und ähnlichen Schwermetallen erhitzt man die Ammoniaksalze der säurehaltigen Oxyde der genannten Metalle mit Reduktionsmitteln oder in einer reduzierenden Atmosphäre auf Temperaturen, die den Zersetzungs- bzw. Reduktionspunkt nicht oder nicht wesentlich überschreiten. An Stelle der Ammoniaksalze kann man auch jene anderer flüchtiger Basen verwenden. Man gewinnt die Metalle in dieser platinschwarzähnlichen Form als amorphes und plastisches, leicht zu Fäden formbares Material und vermag die Reduktion bei relativ niedriger Temperatur auszuführen. **(D. R. P. 258 736.)**

Zur Gewinnung von Gold in schwammiger Form kocht man eine 10proz., kalt mit Kaliumbicarbonatpulver gesättigte und mit der äquivalenten Menge konzentrierter Kaliumbicarbonatlösung versetzte Goldchloridlösung mit 5 Äquivalenten Oxalsäure. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 41.)**

Zur Herstellung von **Silberschwamm**, der ebenso wie der **Goldschwamm** früher zum **Plombieren von Zähnen** verwendet wurde, erhitzt man nach **R. Böttger, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1879, 167** weinsaures Silber auf einem Platin- oder Kupferblech über dem Bunsenbrenner bis zur völligen Verkohlung.

Zur Herstellung von zu galvanoplastischen Abdrücken geeignetem Bleischwamm rührt man schwefelsaures Bleioxyd mit Wasser zu einem dicken Brei an und legt ihn zwischen zwei Zinkplatten in Salzlösung. Nach mehreren Tagen ist das Bleisalz zu metallischem Blei reduziert, aus dem sich durch Pressen eine fest zusammenhängende Bleitafel herstellen läßt, die Eindrücke von Münzen usw. annimmt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1850, 604.)**

Über Herstellung von **Zinnschwamm** oder „**Argentin**", eines zur Erzeugung von Silberpapier und für den Textildruck häufig verwendeten Präparates, das man durch Ausfällen einer stark sauren, stark verdünnten Zinnsalzlösung auf eingehängten Zinkstäben erhält, siehe **E. Puscher, Kunst u. Gew. 1882, 156.** Das erhaltene Zinnpulver kann, mit Stärkekleister verrieben, ohne weiteres zum Bestreichen von Papier oder Geweben verwendet werden oder man kann mit dem Präparat alle Metalle (Blei ausgenommen) billig verzinnen bzw. schadhafte Stellen an Metallgegenständen ausbessern. Zu diesem Zweck reibt man das Zinnpulver mit heißer konzentrierter wässriger Salmiaklösung zu einem Brei an, überstreicht die Gegenstände damit und brennt die bestrichenen Teile mit einer Lampe ein. Mit Wasser gewaschen und mit Kreide geputzt erhalten die Gegenstände einen schönen Glanz. Vermischt man dieses „**Argentin**" mit 5—10% reduziertem **Antimon** und 5% Salmiakpulver, so kann man metallische Gegenstände auf ähnliche Weise mit einem weißeren und härteren Überzug von Britanniametall versehen.

Der zur Kupferfällung nötige Eisenschwamm wird in England durch Erhitzen einer Mischung von fein zerkleinertem Eisenerz und Kohle in einem Flammofen mit reduzierender Flamme hergestellt, während man in Schweden das Produkt durch Erhitzen einer Mischung von zerkleinerten Magnetiteisenkonzentraten und Kohle in Retorten im Generatorgasstrom erzeugt. Nach **St. Croasdale** könnte man dieses Eisen aus den bei der Abröstung von Pyrit (mit 38% Eisen und 1,5—2% Kupfer) für die Schwefelsäurefabrikation erhaltenen feinpulverigen Abbränden durch Reduktion bei niedriger Temperatur gewinnen. Laboratoriumsversuche ergaben befriedigende Resultate. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 281.**)

Ein Verfahren zur Darstellung von Eisenschwamm ist ferner in **Norw. P. 29 475** und **31 193** beschrieben.

391. Verfahren zur Herstellung von Metallbronzen und -pulvern.

Deutschl. Bronzefarben 1/2 1914 E.: 171; A.: 11 005 dz.

Die Herstellung der Bronzefarben in Vergangenheit und Gegenwart beschreibt **W. Theobald** in **Farbenztg. 20, 848.**

Über die Geschichte der Bronzefarben- und Metallstauberzeugung von den frühesten Zeiten bis heute unterrichtet eine zusammenfassende Arbeit von **Theobald** in **Metall u. Erz 1918, 197.**

Eine Vorrichtung zum Zerkleinern oder Zerstäuben flüssiger Metalle und zur Herstellung von Bronzefarben, beruhend auf der Adhäsion des flüssigen Metalles an einem rotierenden Kegel und der hierdurch bedingten Zerstäubung, ist in **D. R. P. 151 969** beschrieben.

Die mechanischen Verfahren zur Herstellung von Metallgranalien durch Aufspritzen seine Strahles des flüssigen Metalles auf einen Wasserstrahl oder durch Zentrifugieren des geschmolzenen Metalles usw. sind in **Metalltechn. 1920, 125** beschrieben.

Zur Herstellung von Bronzefarben werden körnige Metallpulver nach **D. R. P. 119 254** gereinigt, gebeizt und zerstampft, von Zeit zu Zeit nach Unterbrechung des Stampfprozesses geglüht, um den Pulvern die Härte zu nehmen und von neuem gebeizt, um ihnen eine metallische Oberfläche zu geben. Siehe auch **D. R. P. 133 014.**

Die entstehenden die Metallpulver schädlich beeinflussenden Gase oder Dämpfe beseitigt man durch Absaugen aus den geschlossenen Mühlen bzw. füllt diese mit indifferenten oder die Pulver günstig beeinflussenden Gasen an. **(D. R. P. 75 797.)**

Über Herstellung zerreiblicher, dichter Metallflitterchen auf **galvanischem Wege** durch periodische Änderung der Stromdichte siehe **D. R. P. 195 255.**

Zur Herstellung von Metallpulver wird ein den elektrischen Strom leitendes Pulver (Zink- oder Kohlenstaub oder Graphit) nach **D. R. P. 79 896,** in dem das Metall enthaltenden Elektrolyten durch geeignete Rührvorrichtungen mit der Kathode mehrfach in Berührung gebracht, während die Berührung mit der Anode durch ein Diaphragma verhindert wird.

Über die Gewinnung von Metallpulvern aus geschmolzenem Metall, das man zwischen zwei nahegerückten Elektroden in einem Strom hoher Stärke, aber schwacher Spannung hindurchfallen läßt, so daß es sich zu einem Pulverregen auflöst, siehe **D. R. P. 89 062.** Man kann so den zur Herstellung von Sammlerplatten nötigen **Bleistaub** oder auch Stahlstaub herstellen, der als Schleifmittel Verwendung findet. Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 727.**

Über ein Verfahren der Herstellung von **Bleipulver** (besonders geeignet für die Bleiweißfabrikation) durch Zentrifugieren geschmolzenen Bleies, siehe **Rostaing, Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1305.**

Über Herstellung von Bleistaub als Füllmasse für Sammlerelektroden siehe ferner **D. R. P. 86 983 u. 70 348.**

Leichtflüssige Legierungen, die unter 100° schmelzen, werden ebenso wie Phosphor in der Weise granuliert, daß man sie unter Wasser schmilzt und mit dem Wasser bis zum Erkalten schüttelt. Andere mechanische Methoden zum Zerkleinern der Metalle sind in **Techn. Rundsch. 1909, 664 u. 718** beschrieben. Zur Herstellung von Streuzinn, d. i. ganz fein verteiltes Zinn, wie es zur Verzinnung metallischer Gegenstände verwendet wird, pulvert man das Zinn bei etwa 200°; bei dieser Temperatur wird das Metall so spröde, daß man es in feinste Form bringen kann.

Eine nach dem Abkühlen zu einem feinen Metallpulver zerfallende Legierung gewinnt man nach **E. P. 158 740/1919** aus 40 Tl. Mangan, 15 Tl. Zink, je 10 Tl. Eisen, Kupfer, Aluminium und Blei (oder statt des letzteren Antimon) und 5 Tl. Zinn oder Wismut.

Unter Argentin wurde metallisches Zinn verstanden, das in Pulverform, versetzt mit einem passenden Bindemittel, als Druckfarbe und Schlichte diente. Das Pulver wird in der Weise bereitet, daß man in eine mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung von krystallisiertem Zinnsalz, Zinkblechabfälle einlegt, das metallisch ausgeschiedene Zinn vollständig auswäscht, trocknet und zu einem hellgrauen Pulver zerreibt. Als Bindemittel dient eine ammoniakalische Caseinlösung. Bei der Anwendung als Schlichte wird noch ein Zusatz von weißem Leim empfohlen. Nach dem Druck werden die Stoffe kalandriert oder geglättet, wodurch das aufgedruckte graue Zinnpulver einen silberähnlichen Glanz annimmt. **(Dingl. Journ. 152, 296.)**

Über Herstellung von Metallpulver durch Verstäubung geschmolzenen Metalles siehe **D. R. P. 180 903 u. 225 708.** Vgl. Schoops' Metallisierungsverfahren.

Ferner wurden die Legierungen auch zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen und zusammen mit Öl mittels einer Kratzbürste durch ein feines Sieb von Eisendraht durchgerieben. Durch Erhitzung wurde den Pulvern die gewünschte Färbung mitgeteilt. Eine andere Art, solche Legierungsmehle zu erhalten, war, sie in Amalgame zu verwandeln und diese bis zur Verdampfung des Quecksilbers zu erhitzen, wobei eine schwammartige Masse zurückbleibt, die in einem Mörser zu einem glänzenden blättchenförmigen Pulver zerrieben wird.

Über Herstellung von Metallpulvern durch Erhitzen der betreffenden Amalgame im Wasserstoffstrom auf 300° bis zur Entfernung des Quecksilbers, siehe **Zentr.-Bl. 1867, Nr. 5.**

Über Herstellung von Metallpulvern mit Stärkezucker als Reduktionsmittel siehe **Böttger** in **Dingl. Journ. 136, 158.**

Zur Gewinnung der Metalle und Metalloxyde in feinverteiltem Zustand erhitzt man die Metallsalze aromatischer Nitrosäuren mit oder ohne Luftzutritt, bis sich die Metalle oder ihre Oxyde in voluminöser Form abscheiden. Zur Mäßigung der Verbrennung setzt man Öle, Fette, Teer oder harzige Stoffe zu und mengt die Salze vor dem Erhitzen mit Oxyden, Hydroxyden und Salzen der Alkalien, Erdalkalien, Erden oder Schwermetalle, um kompakte poröse Materialien zu erhalten. Das Gemisch wird zweckmäßig vor dem Erhitzungsprozeß mit besonderen Bindemitteln angerührt. Nach dem Zusatzpatent erfolgt die Erhitzung zur Verhinderung der Kohlenstoffabscheidung in Gegenwart sauerstoffabgebender Stoffe (Nitrate, Chlorate, Chromate oder schwachoxydierende Gase) evtl. in einer Kohlensäure- oder Wasserdampfatmosphäre. **(D. R. P. 256 962** und **263 648.)** — Vgl. **[388].**

392. Eisen-, Zink-, Aluminium-, Kupfer-, Goldpulver.

Die Herstellung des Rohstoffes für gekörntes Stahlmaterial zum Schleifen und Polieren ist in **D. R. P. 99 949** beschrieben.

Zur Herstellung von reinem Eisen- oder Eisenlegierungspulver elektrolysiert man eine Lösung von 3 Tl. Eisenchlorür und 10 Tl. Salmiak in 100 Tl. Wasser bei Zimmertemperatur mit einer Stromdichte von 10 Amp./qdm, und erhält so bei einer Stromausbeute von 70—80% ein in gewaschenem, trockenem und gemahlenem Zustande sandiges, schweres, mattschwarzes Pulver, das sich zur elektrolytischen Herstellung völlig kohlenfreier Legierungen, z. B. von Nickelstahl, eignet, wobei eine Rohanode aus der betreffenden Legierung verwendet wird. Das Pulver kann auch als Katalysator und zur Herstellung von Drähten, Bändern, Blechen usw. aus reinem Eisen dienen. **(D. R. P. 316 748.)**

Die Gewinnung von feinverteiltem, metallischem Eisenpulver durch Reduktion völlig neutralen, frisch aus Eisenchlorür bereiteten Eisenoxydes im Wasserstoffgasstrome nach einem Verfahren von **Burin** ist von **Gaulthier de Claubry** in **Dingl. Journ. 151, 280** beschrieben.

Die Reduktion feingepulverter Metalloxyde mit Wasserstoff wird nach **Norw. P. 31 046** zweckmäßig bei Gegenwart eines feinpulvrigen wasserbindenden Mittels z. B. Kalk vollzogen.

Zur Herstellung von Gegenständen aus reinem Eisenpulver oder aus dem Pulver von Eisenlegierungen festigt man die unter hohem Druck gepreßten Formlinge in reduzierender Atmosphäre und bringt sie dann durch nachfolgende mechanische Bearbeitung in die gewünschte Form. Man geht hierbei von elektrolytisch gewonnenem Metallpulver aus, das man vor dem Pressen einem Glühprozeß unterwirft und sodann allein oder im Gemenge mit anderen Metallpulvern verarbeitet. **(D. R. P. 306 772.)**

Die Herstellung gepreßter Körper aus Metallstaub ist ferner in **D. R. P. 229 016** beschrieben.

Zur Herstellung von granuliertem Aluminium ließ man das geschmolzene Metall früher in Wasser fließen und zerstampfte es dann wie Bronzepulver zu größerer Feinheit. Man versprüht z. B. das flüssige Metall speziell bei Erzeugung des Aluminiumbronzepulvers nach **D. R. P. 144 134** auf seinem Wege zum Wasserbade mit einem Dampf- oder Wasserstrahl oder gießt es auf ein Blech, über das Wasser rieselt, welches das Metall mit sich führt. Vgl. **D. R. P. 140 479**: Gewinnung fein zerteilter Metalle. Nach dem Verfahren von **Hoskins** benützt man die Eigenschaft des Metalles sich in geschmolzenem Zustande an der Luft zu oxydieren und zerteilt es demzufolge in schmelzflüssigem Zustand mittels eines Rührapparates an der Luft, so daß die abgeschleuderten Aluminiumteilchen verhindert werden, sich wegen der dünnen, sie umgebenden Oxydhaut mit der übrigen Metallmasse zu vereinigen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1615.)**

Ein Verfahren zur Granulation von Aluminium und anderen Metallen durch Versprühung des geschmolzenen Metalles in einem hochgespannten Luft- oder Dampfstrom ist in **E. P. 13 958** und **14 853/1915** beschrieben.

Über die Ursachen der Explosionen bei der Bereitung des Aluminiumbronzepulvers siehe die ausführliche Arbeit von **Stockmeier**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1899, 171.** Verfasser stellt in 9 Punkten die Vorschriften zusammen, deren Befolgung die Explosionen verhindert. Das wirksamste Mittel zu ihrer Verhütung wäre die im Großen jedoch schwierig durchführbare Verdrängung der atmosphärischen Luft in den Polier- und Steigmühlen durch ein indifferentes Gas. Vgl. **D. R. P. 75 797 [391].**

Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß Aluminiumbronze schon bei mittlerer Temperatur unter Wasserstoffabspaltung Wasser zersetzt, wobei die dem Metall anhaftenden Fette, besonders wenn sie saurer Natur sind, diese Wasserstoffentwicklung befördern. Da nun Aluminiumbronze etwa 1% hygroskopisch gebundenes Wasser enthält, und die Apparate sich während des Betriebes um 5—15% erwärmen, so können bei einer Beschickung der Mühle mit nur 5—6 kg Bronze 43—52 l Wasserstoff entstehen, die durch einen Funken entzündet bzw. im Gemenge mit Sauerstoff zur Explosion gebracht werden können. Mühlen mit metallenen Bestandteilen sind daher zum Mahlen von Aluminium nicht zu verwenden, da bei ihnen Funkenbildung eintreten kann, im übrigen ist darauf zu sehen, daß das Aluminiumpulver möglichst trocken in die Mühle kommt und offenes Licht in ihrer Nähe vermieden wird.

Nach **R. J. Zink** liegt die Ursache der Aluminiumstaubexplosionen in dem Vorhandensein des Aluminiumcarbides, das als Verunreinigung des Aluminiums auftritt bzw. bei elektrisch betriebenen Apparaten in dem Ozon, das in ihnen entsteht und durch Einwirkung auf Aluminium oder sein Oxyd die Entstehung von Aluminiumsuperoxyd bewirkt, das seinerseits die Entzündung des Staubes vermittelt. Zur Abhilfe sollen die Mühlen nicht hermetisch, sondern mittels einer porösen Platte aus Gips oder Ton staubdicht abgeschlossen werden. Dieses Material gestattet die Diffusion von Gasen und setzt einer etwa auftretenden Explosion keinen großen Widerstand entgegen. **(Chem.-Ztg. 35, 1370.)**

Über die Errichtung einer Anlage zur Herstellung von Magnesiumpulver siehe **A. P. 1 356 780.**

Zur Darstellung von fein zerteiltem Zink gaben **Wöhler** und **Künzel** folgendes Verfahren an: In eine völlig gesättigte Chlorzinklösung werden so viel Zinkstäbchen hineingelegt, als das Glas fassen kann, worauf man mit destilliertem Wasser vorsichtig überschichtet, daß es als getrennte Schicht über der Chlorzinklösung steht; es entwickeln sich sehr bald Gasblasen, und Zink scheidet sich metallisch, in Form von Warzen von der größten Feinheit, ab; sobald beide Schichten sich in eine vereinigt haben, ist die Zersetzung beendigt; das ausgeschiedene Zink wird erst mit Alkohol, zuletzt mit Äther ausgesüßt und enthält, auf diese Weise dargestellt, kein beigemischtes Zinkoxyd. Die abgegossene Chlorzinklösung kann zu fernerer Anwendung wieder eingedampft werden. **(Polyt. Notizbl. 1855, 304.)**

Nach einer, von **R. Wagner (Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1857, 31)** angegebenen Methode zur Herstellung von Kupferpulver geht man von einer konzentrierten Lösung von Kupfervitriol aus, das man durch Kochsalz in Kupferchlorid verwandelt, worauf die Flüssigkeit von den abgeschiedenen Glaubersalzkrystallen abgegossen und mit Kupferfeilen versetzt wird, bis sich alles Kupfer am Boden des Gefäßes als weißes Kupferchlorür abgeschieden hat. Dieses wird mit einer kochenden Ätzalkalilösung behandelt, das ausgeschiedene gelbe Kupferoxydul wird sofort mit siedender verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf man das Kupferpulver schnell auswäscht, zwischen Fließpapier abpreßt und bei 50—60° in einer Wasserstoffatmosphäre trocknet.

Zur Herstellung von fein verteiltem Kupfer schüttelt man nach **H. Schiff, Dingl. Journ. 160, 316,** eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol, die noch einen Überschuß ungelösten Salzes enthält, mit granuliertem Zink oder besser noch man streut Zinkstaub ein, wobei sich Kupferpulver abscheidet und Zinkvitriollösung gebildet wird. Das Kupferpulver wird mit möglichst luftfreiem Wasser ausgewaschen und in völlig neutralem Zustande, ebenfalls unter Abschluß der Luft getrocknet.

Über die Methoden der Herstellung von Kupferpulver bringt **O. Löw** in **Dingl. Journ. 186, 156** verschiedene Mitteilungen und beschreibt die Fällung des Kupfers mit Zinkblech, ferner die Reduktion des Kupferoxydes im Leuchtgasstrom.

Nach **A. P. 946 738** wird Messingstaub, den man zum Überziehen von Metall mit Messing braucht, in folgender Weise hergestellt: Man rührt Zinkstaub in eine Kupfersulfatlösung, bis diese farblos geworden ist, filtriert, trocknet, mischt das erhaltene Kupferoxyd- bzw. -carbonathaltige Kupferpulver unter Luftabschluß mit Zinkstaub und erhitzt das Gemenge nur kurze Zeit

auf mäßige Temperatur. Bei längerem Erhitzen entsteht nicht das gewünschte, grün gefärbte Pulver, sondern eine Masse, die mit geschmolzenen Messingkörnchen durchsetzt ist.

Zur Bereitung von echtem Muschelgold dampft man die Lösung eines 20-Markstückes in Königswasser bis zur völligen Entfernung des freien Chlors zur Trockne, löst den Rückstand in 500 ccm Wasser und fällt die Lösung mit 8grädiger Antimonchloridlösung, solange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser, von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet, ist das Muschelgold, dem man durch leichtes Ansieden mit salz- oder schwefelsäurehaltigem Wasser verschiedene Färbung erteilen kann. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 18.)**

In besonders feinverteilter Form erhält man das Goldpulver zum Vergolden von Porzellan und Glas durch Fällung einer mit Pottaschelösung neutralisierten Goldchloridlösung mit Oxalsäure in der Kälte als schwarzen, voluminösen Niederschlag, den man auswäscht und trocknet. Heiß gefällt entstehen große Goldblätter. **(Zentr.-Bl. 1865, Nr. 19.)** S. a. [587].

393. Metallbronzepulver und ihre Behandlung.

Über Bronzefarben und ihre Herstellung siehe **Farbe und Lack 1912, 357, 380, 390.** Dieser Aufsatz enthält alles Wissenswerte über das Ausschlagen von Blattmetallen, die Herstellung der einfarbigen Blattmetalle und die Erzeugung der Anlauffarben, Herstellung des Bronzepulvers, seine Färbung und die Verwendung dieser Bronzefarben zur Verzierung von Schnitzereien, Gravierungen usw.; schließlich finden sich Angaben über das Polieren der verzierten Oberflächen zur Erhöhung des Glanzes.

Im **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1867, 491** macht **R. Wagner** eingehende Mitteilungen über die Fabrikation der Bronzefarben nach den verschiedenen mechanischen und chemischen Methoden. Ursprünglich stellte man das Kupferpulver z. B. her durch Glühen eines Gemenges von Kupferchlorür mit Soda und Salmiak oder durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit schwefliger Säure, durch Zersetzen von Kupferoxydul mit Schwefelsäure, durch Elektrolyse einer Kupfervitriollösung oder schließlich durch Fällen einer solchen Lösung mit in Fließpapier oder Baumwollstoff eingehüllten Eisenstangen. Da jedoch diese Methoden alle zu einem krystallinischen, harten Präparat führen, das matt und sandig ist, wurde von **Pfeuffer** mit Erfolg der Weg betreten, Kupferoxyd in Schuppenform durch Erhitzen mit Petroleum am besten in der Art, daß man die Metallschuppen heißen Petroleumdämpfen aussetzt, zu schuppigem, glänzendem Metall zu reduzieren. 100 kg Oxyd brauchen nach diesem Verfahren 8 kg Petroleum oder Ligroin zur Reduktion. Nach **Wagner** erhält man das beste Resultat, wenn man über erhitztes Kupferoxyd die Dämpfe von leichten Petroleumölen (Rigolen **Bd. III [229]**) leitet. Das reduzierte Metall muß in einer Atmosphäre von Petroleumdampf erkalten. Verschiedene zum Teil sehr schöne Farbennuancen kann man diesen Pulvern geben, wenn man sie den Dämpfen von Zink oder Cadmium aussetzt. Wendet man zur Reduktion des Kupferoxydes ein Öl an, das eine nur sehr geringe Menge von Schwefel enthält, so erhält man schöne pfauenschweifartige Farbennuancierungen.

In **Farbe und Lack 1912, 97** ist die Herstellung der Kupferbronzefarben näher beschrieben, zugleich findet sich daselbst auch eine Tabelle, die den Einfluß des Zinks auf den Farbton der Kupferbronzefarbe darstellt. Während beispielsweise 1—7% Zink rein rote oder dunkelrotgelbe Bronzefarben geben, erhält man mit 7—14% rein goldgelbe, mit 26—30% messinggelbe, mit 53% rötlich weiße und mit 75—90% bleigraue Bronzen. Besonders hervorhebenswert ist, daß die Farbe mit steigendem Zinkgehalte zunächst von rot in gelb übergeht, mit weiterer Erhöhung des Zinkgehaltes wieder ins rötliche zurückkehrt und schließlich immer heller und grauer wird.

Zur Herstellung von Bronzepulver verwendet man nach **D. R. P. 44 242** eine Legierung, die aus Kupfer mit 5—10% Aluminium und 0,05—0,1% Wismut besteht.

Zur Herstellung der sogenannten Goldbronze verfährt man nach **D. R. P. 46 580** folgendermaßen: Man schmilzt gesondert Zinn mit 12—15% Natronsalpeter und Kupfer mit einem Gemenge von gleichen Teilen Kalisalpeter, Cyankalium und einem Zusatz von Weinstein und noch etwas Cyankalium, dann mischt man beide Metalle, setzt 50 g einer Mischung gleicher Teile Salmiak und Cyankalium zu, ebenso 1 g Kupferphosphor und etwa 20 g Marseillerseife. Schließlich erfolgt vor dem Guß noch ein Zusatz von 1 g metallischem Natrium, das wegen seiner Verwandtschaft zu den einzelnen Substanzen die Legierung unoxydierbar machen soll.

Zur Herstellung blauer Metallbronzefarben verfährt man nach **H. Bechmann, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1861, 12** in der Weise, daß man eine Legierung aus 100 Tl. Zinn, 3 Tl. Antimon und 0,166 Tl. Kupfer zu feinen Blättern ausschlägt, diese durch Mahlen in Schuppenform bringt und das Pulver mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser schüttelt. Die so erhaltene goldgelbe Bronze wird völlig ausgewaschen und getrocknet, wobei sie sich rein blau färbt. Erhitzt man sie jedoch auf 200—230°, so färbt sie sich zunächst dunkelgelb, orange, hellviolett, blauviolett und dann erst blau. Zweckmäßig bedient man sich zu diesem Erhitzen eines Ölbades und rührt die Bronze bei der angegebenen Temperatur bis zur Erreichung der gewünschten Farbe; höhere Erhitzung ist zu vermeiden, weil sonst das Pulver verglimmt und sich rasch in Oxyd verwandelt.

Nach **C. Conradty, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1870, 367,** kocht man weiße, aus reinem Zinn hergestellte Bronzefarbe, um sie blau zu färben, zunächst mehrere Stunden in einer Alaunlösung

und färbt sie dann wiederholt in der kochenden alkoholischen Lösung eines blauen Teerfarbstoffes (z. B. Anilinblau). Man wäscht dann die Bronze aus und vermengt sie in noch feuchtem Zustande innig mit etwas Petroleum, dessen Überschuß man durch Lüftung der gefärbten Bronze entfernt. Um Metallbleche, Aluminium- oder Bronzefarben mit Teerfarbstoffen zu färben, darf man zur Entfettung des Materiales nicht, wie es sonst geschieht, Alkalien verwenden, da die Bronzen von der Lauge angegriffen werden, sondern man behandelt das Material in einer Trommel mit benzingetränkten Sägespänen.

Die mit dem Namen Eisenschwarz bezeichnete, früher zum Tönen von Gipsabgüssen und Papiermachéfiguren viel verwendete Bronzefarbe besteht nach **Chr. König, Journ. f. prakt. Chem. 69, 465** aus feinverteiltem Antimon, das man durch Ausfällen einer Antimonlösung mit Zink gewinnt.

Über die sog. Stahlbronze, d. i. pulverisierter Eisenglanz oder Eisenglimmer und die Verwendung dieses Produktes zu Verzierungs- und Dekorationszwecken siehe **E. Dollfuss, D. Ind.-Ztg. 1871, 487.**

Nach **D. R. P. 34 623** verhindert man die Oxydation der Hochglanzbronzefarben (bis dahin wurde wäßrige Gummilösung oder nach **D. R. P. 14 953** eine Lösung von 5 Tl. Dextrin und 1 Tl. Alaun in Wasser als Bindemittel verwendet) durch Verreiben der Metallflitter mit Benzin; man destilliert dieses dann ab und trocknet das Produkt bei 150°. Nach dem Polieren soll eine wesentlich glänzendere Bronzefarbe resultieren als nach den älteren Verfahren.

Um Bronzepulver oder Staubfarben mit einem Lacküberzug zu versehen, werden sie nach **D. R. P. 213 621** mit einem Lack, dessen Bindemittel leicht flüchtig ist (z. B. Zaponlack) zu einem dünnflüssigen Brei angerührt, den man mittels Druckluft in einen abgeschlossenen Raum zerstäubt. Die überzogenen Bronze- oder Farbpartikel fallen in einiger Entfernung trocken, ohne zusammenzubacken, mit einer Lackschicht überzogen auf den Boden.

In **D. R. P. 44 241** wird empfohlen bei Herstellung von Bronzefarben als Poliermittel salpetersaures Quecksilberoxydul zuzusetzen. Siehe auch **D. R. P. 125 700.**

Das Vergolden von Bronzepulvern erfolgt nach **D. R. P. 86 453** am besten durch Behandlung der entfetteten Pulver mit Goldamalgam in der Wärme, zweckmäßig in einer Poliermühle.

394. Wolframbronzen, Metavanadinsäure, Musivgold.

Über Wolframbronzen, Herstellung des Musivgoldes, der Chrombronze, des krystallisierten Jodbleis, das ebenfalls als Bronzefarbe zu dekorativen Zwecken, zur Herstellung von Goldtinten und -stiften dienen kann und schließlich über die organischen Bronzefarben, die zum Teil Derivate des Hämatoxylins, zum Teil aber krystallisierte Teerfarbstoffe sind, siehe **R. Wagner, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1867, 491.**

Das wolframsaure Wolframoxyd-Natron wird nach **Wöhler (Poggend. Ann. II, 350),** dem Entdecker dieser Metallbronzeersatzprodukte, hergestellt durch Auflösen von Wolframsäure in schmelzendem wolframsauren Natron, worauf man das so erhaltene, zweifach wolframsaure Natron in trockenem Wasserstoffgas zur Rotglut erhitzt. Die zuerst kupferrote, nach dem Erkalten goldgelbe Masse wird mit Wasser gewaschen und bildet dann die goldglänzenden, äußerst beständigen Bronzeblättchen. Man schmilzt z. B. 118 Tl. Wolframsäure mit 53 Tl. calcinierter Soda; nach dem Abschäumen der Masse wird noch so lange Wolframsäure hinzugesetzt, bis eine herausgenommene Probe schwärzlich aussieht. Die gepulverte Masse wird in eisernen oder tönernen Röhren zum Glühen erhitzt und Wasserstoffgas darübergeleitet. Wenn die Dampfbildung aufgehört hat, wird die erkaltete Masse zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, endlich mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Produkt bildet goldgelbe mussivgoldähnliche Schuppen, die, mit Firnis angerieben, einen bronzeartigen Anstrich liefern; werden statt 53 Tl. Soda 70 Tl. calcinierte Pottasche angewendet, so hat das Produkt eine purpurrote Farbe.

Vorteilhafter ist es nach **H. Wright** (siehe **H. Schnitzler, Dingl. Journ. 211, 484),** in eine gesättigte Lösung von etwa 7 Tl. Wolframsäure in 3 Tl. geschmolzenem kohlensauren Natron Zinn in kleinen Stückchen einzutragen und weiter zu erhitzen, bis sich allmählich die ganze Masse mit den Bronzekrystallen anfüllt, doch darf man zur Erzielung schöner Produkte nur möglichst kurze Zeit auf eine zum Schmelzen eben hinreichende Temperatur erhitzen. Das Präparat wird mehrmals mit heißer Salzsäure ausgekocht und nachträglich mit Natronlauge behandelt, bis es ein gleichförmiges, im Sonnenlichte prachtvoll goldgelbes Pulver bildet. Erhitzt man zu hoch, so erhält die Farbe leicht einen Stich ins Karmoisinrote.

Die gelben Bronzen erhält man in schönen großen Krystallen, wenn man eine Schmelze von 2 Mol. normalem Natriumwolframiat und 1 Mol. Wolframsäure nach Zusatz von 40—50% Zinn 1—2 Stunden im Fluß erhält. Neben dieser Verbindung $Na_5W_6O_{18}$ bildet sich zuweilen auch die rotgelbe Bronze $Na_4W_5O_{15}$. Durch Verarbeitung eines Gemisches von 2 Mol. Natriumoxyd auf 5—6 Mol. Wolframsäure erhält man purpurrote, bei noch größerem Säurezusatz blaue Bronzen von der Zusammensetzung $Na_2W_3O_9$ bzw. $Na_2W_5O_{15}$. Vorteilhafter als die gewöhnliche Schmelze ist die Schmelzflußelektrolyse. So gewinnt man z. B. durch Elektrolysierung eines verschmolzenen Gemenges von 1 Mol. Bariumwolframat $Ba_3W_7O_{24}$ mit 1,7 Mol. Natriumwolframat $Na_6W_7O_{24}$ in Platingefäßen mit 4,5 Amp. Stromstärke und 1,6 Volt Spannung an der Kathode große Krystalle der Natriumbariumwolframbronze $2\,BaW_4O_{12} \cdot 3\,Na_2W_5O_{15}$, die durch

wiederholtes Auskochen mit Wasser, Königswasser, Kalilauge und Ammoniak gereinigt einen dunkelblauen Körper mit violettem Oberflächenschimmer darstellt und unter Wasser dunkelroten schönen Glanz zeigt. Durch Änderung der Mengenverhältnisse zwischen Barium- und Natriumwolframat bzw. durch Elektrolysierung verschiedener Gemenge von Barium- und Kaliumwolframat oder durch Ersatz des Bariums durch Strontium erhält man gelbrote, dunkelviolette, purpurfarbige, dunkelrote oder andersgefärbte Krystalle, die unter Wasser ebenfalls roten Glanz zeigen und technisch als Ersatz der Metallbronzepulver dienen. **(E. Engels, Z. f. anorg. Chem. 37, 125.)**

Die Behandlung der Wolframbronzen mit Königswasser geschieht zu dem Zweck, um niedere Oxyde bzw. metallisches Wolfram zu entfernen, und ist nötig, um die reine Kaliumwolframbronze der Formel $K_2W_4O_{12}$ zu erhalten. **(G. v. Knorre und E. Schäfer, Ber. 35, 3407.)**

Über die Metavanadinsäure als Ersatz der Goldbronze siehe **W. Gerland, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 872.** Man gewinnt das prachtvolle, goldgelb bis orange gefärbte, lebhaft glänzende Produkt durch Fällung einer mit Salmiak im Überschuß versetzten Kupfersulfatlösung mit einer Lösung von Ammoniumvanadat, erhitzt, wenn sich ein bleibender Niederschlag ausscheidet, auf 75° und erhält nach einigen Stunden, besonders wenn man in starker Verdünnung arbeitet, das neue Produkt, das durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure und Waschen mit Wasser von etwas beigemengtem Kupfersalz und amorpher Vanadinsäure gereinigt wird. Näheres im Original.

Musivgold, d. i. krystallisiertes, goldfarbenes Zinndisulfid, das zum Bronzieren verwendet wird, stellt man nach **J. Lagutt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 557,** am besten in folgender Weise her: Für Hellgelb mischt man 50 g nicht entwässertes Zinnsalz und 25 g Schwefelblumen, um ein rötliches Musivgold zu erhalten 50 g Zinnamalgan (1 : 1), 25 g Zinnsalz, 35 g Schwefelblumen und 35 g Salmiak, bringt eine der Massen in eine mit Asbestpapier verkleidete Retorte, die auch einen Asbesthut erhält, um die Farbe des Produktes beobachten zu können, und erhitzt mit einem großen Gebläsebrenner, wobei man häufig die Retorte dreht, um die Masse gleichmäßig zu durchwärmen. Während 3—3 1/2 Stunden läßt man die Temperatur langsam steigen, doch darf sich der Retorteninhalt nicht schwarz, sondern nur dunkelbraun färben. Nach dieser Zeit ist der Prozeß beendet und man erhält das Musivgold in krystallinischer Form, die im Gegensatz zu der auf nassem Wege erhaltenen amorphen Form sehr beständig ist.

Die ursprüngliche Vorschrift zur Darstellung des Musivgoldes lautet: 8 Tl. Zinnasche, 6 Tl. Schwefelblumen und 2 Tl. Salmiak werden innigst gemischt und in kleinen Tiegeln langsam und vorsichtig so lange erhitzt, bis die Entwicklung weißer Salmiakdämpfe beinahe aufgehört hat; nun wird der Tiegel sofort vom Feuer genommen, da sonst bei längerem Erhitzen das gelbe, goldglänzende zweifache Schwefelzinn in einfaches graues Schwefelzinn umgewandelt wird. **(Polyt. Notizbl. 1853, 15.)**

395. Metall- und Metalloidpulver(-pasten) für die Glühfädenindustrie.

Zur Gewinnung eines lockeren, für das Pasteverfahren geeigneten Wolframpulvers erhitzt man fein verteilte Wolframsäure im innigen Gemenge mit gelbem oder rotem Phosphor in Wasserstoff oder einem anderen indifferenten Gas, das jedoch vom Innern der Masse selbst ferngehalten werden muß, um deren Struktur nicht ungünstig zu beeinflussen. Man erhält besser als bei Anwendung von Kohlenstoff, Zink, Aluminium oder anderen gebräuchlichen Reduktionsmitteln, nach Entfernung des Phosphors als Phosphorsäure mit Wasser, ohne langwierige Reinigung, eine lockere voluminöse Masse, die, wie üblich zu Fäden gepreßt und durch den elektrischen Glühprozeß, bei dem die letzten Phosphorreste entweichen, leitend gemacht wird. **(D. R. P. 239 877.)** S. a. **[397]**.

Die Gewinnung von Wolframpulver durch Reduktion von Wolframoxyd im Wasserstoffstrom mit Regenerierung des nicht verbrauchten Wasserstoffes ist in **A. P. 960 441** beschrieben.

Zur Überführung der säurebildenden, für die Glühfadenfabrikation geeigneten Schwermetalle Chrom, Titan, Zirkon, Uran, Molybdän, Wolfram, Vanadin in plastische, platinschwarzähnliche Form erhitzt man die Ammoniaksalze der säureartigen Oxyde jener Metalle in reduzierender Atmosphäre (mit Stickstoff verdünntem Wasserstoff) auf so niederiger Temperatur, daß der Zersetzungs- bzw. Reduktionspunkt der Salze nicht oder nicht wesentlich überschritten wird. **(D. R. P. Anm. Sch. 32 750, Kl. 40 a.)**

Zur Herstellung schwerer, krystallinischer Wolfram- und Molybdänpulver verdichtet man die zu reduzierenden Salze durch Behandlung mit Ammoniak, reduziert dann die Masse durch Erhitzen etwas an und steigert die Temperatur sofort auf 1100—1200°, wobei sich die Umwandlung der amorphen Modifikation in die krystallisierte durch Reduktion in Wasserstoff vollzieht. Diese dichten Metallpulver, die sich durch besondere spezifische Schwere auszeichnen, sind besonders wertvoll bei der Fabrikation der Geschoßmäntel. Man preßt das Blei mit diesem nunmehr sehr dichten Material in die Geschoßhülsen und erhält so Geschosse von bedeutend größerem Eigengewicht, als wenn man die amorphen Metallpulver verwendet. **(D. R. P. 270 194.)**

Zur Herstellung äußerst feinen hochplastischen Wolframpulvers zersetzt man Ammoniumwolframat bei möglichst niederer Temperatur in einer reduzierenden Atmosphäre, die durch die aus den Wolframaten freiwerdenden Basen bzw. deren Zersetzungsprodukte in ihrer Wirkung verstärkt wird. **(D. R. P. 249 314.)**

Zur Gewinnung des für die Glühlampen-Metallfädenfabrikation nötigen feinen Wolframpulvers in einem einzigen Arbeitsgang läßt man das reduzierende Gas mit sehr großer Geschwindigkeit über die Reduktionsmasse strömen und bewirkt so unter Verhinderung der Bildung von Zwischenoxyden, daß die Reduktion schon bei relativ niedriger Temperatur durchgeführt werden kann. **(D. R. P. 276 659.)**

Wolframpulver von besonderer Feinheit erhält man nach einem Verfahren von **R. Rafn** durch Reduktion von Wolframtrioxyd zuerst mit Ammoniakgas bei Rotglut und dann mit Wasserstoff bei heller Rotglut. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 110.)**

Zur Herstellung von beim Erhitzen kontrahierenden Pulvern reduziert man z. B. Wolframoxyd mit 0,1—2 proz. Lösungen von Nickel-, Kobalt- oder Platinsalz bei 1000—1200° im Wasserstoffstrom bzw. preßt, wenn man feste Körper aus solchen Pulvern herstellen will, diese in besonderer Vorrichtung zusammen. **(D. R. P. 302 650.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Wolframpulver elektrolysiert man geschmolzenes Natriumwolframat nach der in **A. P. 1 196 699** beschriebenen Art.

Zur Herstellung reiner Pulver aus Bor, Titan, Zirkon usw. zerkleinert man die als Ausgangsmaterial verwendeten, möglichst oxydfreien Metallnitride oder -hydride zur Entfernung des Sauerstoffes auf mechanische Weise oder besser mit Hilfe des Lichtbogens (der bei Anwendung von Titan zwischen zwei Titanstäben im Dampf von Titantetrachlorid brennt) bis zu kolloidaler Feinheit, preßt das Pulver dann in Formen und sintert es im Vorbrand in einer Ammoniak- oder Wasserstoffatmosphäre, wobei man im letzteren Falle dieser Atmosphäre Halogenverbindungen der zu sinternden Körper dann zusetzt, wenn der Wasserstoff nicht ganz sauerstoff- oder wasserdampffrei ist. Man kann das Sintern auch in einem feuerfesten Rohr in einer Quecksilberdampfatmosphäre vollziehen. Die Abkühlung des Sinterkörpers muß bei Anwendung von Wasserstoff oder Ammoniak als Atmosphäre möglichst schnell vollzogen werden. Das Mahlen und Schlämmen erfolgt dann zweckmäßig unter Kühlung oder im Wasserstoffstrom oder in einem nicht oxydierenden Medium, z. B. einer Flüssigkeit (Benzol oder Schwefelkohlenstoff), in Mühlen, die aus demselben oder einem ähnlichen Material bestehen wie das zu zerkleinernde Material. Das Verfahren wird evtl. so oft wiederholt bis alle, besonders bei dicken Stücken, auftretenden Einschlüsse und Oxydreste entfernt sind. **(D. R. P. 289 063.)**

Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen oder Metallegierungen in Pastenform sind durch die Anwendung von Anoden gekennzeichnet, die aus einem Gemenge des aktiven Metalles mit hartem Graphit bestehen, welch letzterer gegen die elektrolytische Zersetzung genügende Widerstandsfähigkeit besitzt. **(D. R. P. 340 567.)**

Metalldrähte und Blattmetall.

396. Literatur und Allgemeines über Glühlampenfäden.

Deutschl. Bogen-(Elektr.)lampen 1/2 1914 E.: 94; A.: 1528 dz. (13 632 Stück).
Deutschl. Metallfadenlampen 1/2 1914 E.: 278; A.: 9458 dz. 20 922 235 Stück).
Kohlefaden (Nernst-)Glühlampen 1/2 1914 E.: 38; A.: 807 dz. (2 584 880 Stück).

Müller, N. L., Die Fabrikation und Eigenschaften der Metalldrahtlampen. Halle 1914. — Weber, C. H., Die elektrischen Metallfadenglühlampen, ihre Herstellung, Berechnung und Prüfung. Leipzig 1914.

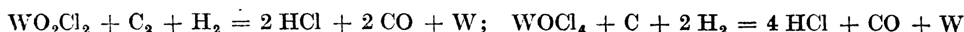
Über die Fabrikation der elektrischen Glühfäden, besonders über die historische Entwicklung der Industrie unterrichtet eine übersichtliche Arbeit von **H. F. Baumhauer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2065.** Vgl. **Baumhauer, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 393.**

Die elektrischen Glühlampen enthalten als wesentlichen Bestandteil eine Strecke des Widerstandes, die ehemals durch einen Kohlenfaden, in neuerer Zeit durch Metalldrähte, und zwar in erster Linie durch Wolframfäden gebildet wird. Ein solcher Metalldraht emittiert glühend um so mehr Licht auf je höhere Temperatur er erhitzt wird, wobei die oberste Grenze der Erhitzung durch die Zerstäubung des Fadens gegeben ist. Wolframmetall ist nun deshalb das geeignetste Fadenmaterial, weil es erst bei sehr hohen Hitzegraden zerstäubt und doch so hoch erhitzt werden kann, daß der Stromverbrauch ein minimaler ist. Er beträgt weniger als 50% des Energieaufwandes für Kohlefadenlampen. Letztere werden kaum mehr benützt, es sei darum nur erwähnt, daß bei Herstellung der Kohlefäden nach **D. R. P. 281 015** Bakelitlösung als Bindemittel Verwendung fand, die auch in sehr geringen Mengen große Bindekraft besitzt.

Zur Erzeugung von Kohlefäden aus nichtfaserigen Substanzen behandelte man z. B. nach **R. A. Fressenden** (Ref. in Köhler, Chem. u. Techn. d. Asphalte, S. 211) eine Asphalt-Chloroformlösung mit Salpetersäure von einer Konzentration, die nicht bis zur Bildung eines schwarzen, beim Erhitzen verpuffenden Körpers führt und verkohlte den nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibenden Rückstand. Die Kohle wurde mit Chloralhydrat zu einer in Fadenform ausspritzbaren Paste verrieben, worauf man die Fäden bei sehr hoher Temperatur glühte.

Nach weiteren, praktisch wohl kaum ausgeführten Verfahren umhüllte man Kohlefäden mit Metall- oder Metalloxydschichten oder verarbeitete Bor, Metallnitride, Zirkonlegierungen, Uran- oder Thorverbindungen als Fadensubstanz. So erhitzt man z. B. nach dem ältesten Ver-

fahren der Wolframlampenherstellung von **Just** zwecks Erzeugung der Glühkörper aus Wolfram oder Molybdän einen Kohlefaden bei Anwesenheit von wenig freiem Wasserstoff mittels durchgeleiteten Stromes im Dampf von Oxyhalogenverbindungen der Metalle und bewirkt so, daß sich nach den Gleichungen



$$WO_2Cl_2 + C_2 + H_2 = 2\,HCl + 2\,CO + W; \quad WOCl_4 + C + 2\,H_2 = 4\,HCl + CO + W$$

das reduzierte Metall in dem späterhin verstärkten Wasserstoffstrom auf dem Kohlenfaden niederschlägt. Anfänglich muß das Oxychlorid im Überschuß bei Gegenwart von sehr wenig Wasserstoff auf den sehr hoch erhitzten Kohlefaden einwirken. **(D. R. P. 154 262.)**

Zur Herstellung von Leuchtfäden für elektrische Glühlampen überzieht man einen mit Salzen seltener Erden (bzw. deren Oxyden) getränkten Baumwollfaden mit einer Schicht von metallischem Osmium oder Ruthenium in der Weise, daß man eine flüchtige Verbindung dieser Metalle mit Formaldehyd zusammen über den erhitzten Faden leitet; schließlich überzieht man ihn durch Erhitzen in Dämpfen von Thoriumacetylaceton mit Thoriumoxyd. Der Faden besteht dann aus einem inneren Kern der Oxyde seltener Erden, enthält eine Schicht von schwer schmelzbarem Metall und eine äußere Hülle aus Thoriumoxyd. **(D. R. P. 170 404.)**

Neuerdings wurde auch der umgekehrte Weg der Herstellung eines Kohlefadens mit einer Seele aus Wolframmetall eingeschlagen. Man erhitzt zu diesem Zweck, um also auf einen Wolframdraht eine Kohleschicht aufzubringen, deren Volumen das 50—200fache des Volumens des Wolframs beträgt, das Metall oder eine seiner Verbindungen im Kohlenstoff eingebettet unter Luftabschluß durch den elektrischen Strom so lange auf 3000 —3500° bis eine in der Kälte biegsame und deformierbare Masse entsteht. Der durch dieses Erhitzen unter Luftabschluß, am besten in einem von Kohlenstoff umgebenen Kohlenrohr, erhaltene Körper wird dann auf mechanischem Wege weiter verdichtet. **(D. R. P. 322 302.)**

Kužel erfand dann das Kolloidverfahren, die Methode, bei der feinstes Wolframpulver mit organischen Bindemitteln zu Fäden gepreßt wird, worauf man den Kohlenstoff in einer Ammoniakatmosphäre als Cyan herausbrennt. Über diese Art der Herstellung von Metallfäden für elektrische Lampen aus kolloidalen Metallen, siehe **A. Lottermoser, Chem.-Ztg. 1908, 311.**

In der weiteren Vervollkommnung auch dieser Methode preßt man das reine Wolframpulver unter einem Druck von etwa 5000 kg/qcm zu Stäben, die man dann im Wasserstoffstrom bei Rotglut härtete. In der nächsten Operation erfolgt das Sintern, das ist eine möglichst innige Verbindung der einzelnen Wolframkryställchen im elektrischen Ofen, im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur, bei der das Wolfram fast schmilzt. Das Material wird sodann, ebenfalls im Wasserstoffstrom, bei 1200—1300° gehämmert und eignet sich nun erst zum Ziehen, der letzten Operation, die bei 400—600° erfolgt, wodurch die Duktilität des Drahtes noch gesteigert wird. Das fertige Produkt hat nur einen Durchmesser von nur 0,07 mm, ist sehr zugfest, geschmeidig, zähe und nicht magnetisch. **(O. Ruff, Z. Ver. d. Ing. 57, 1615.)** Einen weiteren Fortschritt bedeutete die Methode von Siemens & Halske, die von einer ziehbaren Wolfram-Nickellegierung ausgingen, aus der das Hilfsmetall nach der Fadenformung durch Ausglühen des Fadens im Vakuum entfernt wird.

Der Endpunkt der Entwicklung ist augenblicklich durch die Technik des Einkrystall-Metallfadens gegeben. **[402.]**

397. Wolframfäden, Pasteverfahren. Die ersten Kuželpatente.

Der wesentlichste Bestandteil der Wolframlampe ist der aus metallischem Wolfram bestehende Glühkörper. Um Wolfram als Material für den Glühkörper zu verwenden, muß man aus dem Metall drahtförmige Gebilde herstellen, deren Querschnitt Bruchteile eines Millimeters beträgt. Hierzu wendet man das Preß- oder Spritzverfahren oder auch das Ziehverfahren an. Beim Preßverfahren erscheinen folgende Fabrikationsstufen: a) Herstellung des Wolframmaterials, b) Herstellung plastischer, zum Pressen geeigneter Massen hieraus, c) Pressen fadenartiger Gebilde aus der plastischen Masse, d) Formieren der Fäden. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Wolframs ist stets nur völlig reines Wolframmetall zu verwenden, das man durch Reduktion von Wolframsäure gewinnt. Da das Wolfram durch Öffnungen von 0,02 mm durchgehen soll, muß bei Herstellung der Wolframsäure auf vollkommene Reinheit und möglichst geringe Korngröße des Endproduktes Bedacht genommen werden.

Bei Anwendung des Verfahrens des **D. R. P. 265 628** der Trennung kolloidaler Stoffe von ihrem Träger auf elektroosmotischem Wege gelingt es durch Auswahl des Diaphragmenmateriales das z. B. bei Verwendung von Aluminiumoxyd elektropositiv, bei Carborundum, mehr noch bei Kieselsäure, stark negativ ist, und durch Mischung dieser Materialien, wobei man jede gewünschte Ladefähigkeit, auch jene gleich Null, gegen Wasser erzielen kann, Stoffe, je nach ihrer Ladefähigkeit, zu trennen und z. B. Wolframmetall in hochgereinigter Form zu gewinnen. **(D. R. P. 266 825.)**

Die ausgefällte reine Wolframsäure wird wie üblich durch Filtration und Auswaschen abgetrennt und getrocknet. Die Reduktion der Wolframsäure kann durch eine große Anzahl reduzierender Stoffe bewerkstelligt werden, doch kommen nur solche in Betracht, die sich aus dem Reduktionsprodukt leicht und vollkommen entfernen lassen, wie z. B. metallisches Zink und Wasserstoffgas.

Zur Gewinnung von metallischem Wolframpulver erhitzt man ein Gemisch von Alkaliwolframat mit Salmiak und Holzkohle oder Sägemehl im Chromnickeltiegel, teilt die Masse in mehrere Teile und erhitzt diese nacheinander in einem feuerfest ausgekleideten Eisenofen zur Austreibung des Ammoniaks 3—5 Stunden auf 850—950°. Man erhitzt dann das Produkt unter Luftabschluß weiter auf 1000—1050°, um die entstandene Wolframsäure zu Metall zu reduzieren, laugt die Schmelze wie Wasser aus und verarbeitet das reine Metall wie unten beschrieben. Aus den Waschwässern fällt man mit Calciumchlorid Reste des Wolframs als Calciumwolframat aus, das man der nächsten Partie zusetzt. **(E. P. 155 600/1917.)** S. a. **[395]**.

Das auf diese Weise hergestellte trockene Wolframpulver wird nunmehr zur Erhöhung seiner Bildsamkeit entweder 1. durch Vermengung mit einem organischen Bindemittel wie Agar, Kollodium, Traganth usw. oder einem anorganischem Bindemittel wie kolloidale Wolframsäure, amorpher Schwefel, Natriumsilicatlösung usw. zu einer Paste geformt oder 2. durch Vergrößerung seines Dispersitätsgrades bis zu dem Grade kolloidaler Zerteilung gebracht, daß mit Wasser oder anderen flüssigen Dispersionsmitteln gequollene plastische Gebilde entstehen oder 3. durch Einbetten in Metalle hoher Geschmeidigkeit (z. B. Amalgame) plastisch gemacht. Gleichviel, wie die plastische Masse zustande gekommen ist, werden nun durch Pressen fadenförmige Gebilde aus ihr geformt, die man als gepreßte Rohfäden bezeichnet. Diese werden nun durch den Formiervorgang in möglichst homogene drahtförmige Gebilde umgewandelt. Hierauf kommt die Entfernung von evtl. vorhandenen Fremdstoffen und die Vereinigung der den Rohfaden aufbauenden Einzelteilchen in Frage. Dies wird durch Erhitzen des Glühkörpers durch strahlende Wärme oder Hindurchleitung des elektrischen Stromes oder Einwirkung von Gasen oder Dämpfen, die mit Kohlenstoff in Reaktion zu treten vermögen (wie Stickstoff und Ammoniak), erreicht. Durch Anwendung einer genügend hohen Temperatur und bei ausreichender Formierungsdauer ist die Konstanz der Eigenschaften des Glühkörpers gewährleistet. **(A. Müller, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 545 u. 563.)**

Nach einer Anzahl von Patenten (Kuželverfahren) bringt man kolloidale Metalle (Cr, Mn, Mo, U, Wo, Vd, Ta, Ni, Ti, Th, Zr) ohne Bindemittel, evtl. unter Zusatz von Pulvern (Bor, Silicium), oder kolloidalen Metallen (B, Si, Pt, Os, Ir) oder auch von Arsen, Antimon oder deren Sauerstoffverbindungen (zur Erhöhung der Schmelztemperatur der Glühfäden) in Pastenform, formt die Massen zu Fäden, trocknet sie sehr langsam und reduziert sie im Wasserstoffstrom bei Weißglut zu elastischen, gleichmäßig dicht zusammenhängenden Glühkörpern. **(D. R. P. 194 348, 194 890, 194 891, 194 892, 194 893** und **199 962.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens werden die Elemente zunächst nach dem Verfahren des **D. R. P. 186 980** peptisiert, **[378]** worauf man entweder aus jedem der Metalle für sich oder aus einem Gemenge derselben ohne oder mit Zusatz von Pulvern derselben Elemente plastische Massen bildet, die man formt, trocknet und nach dem Verfahren des Hauptpatentes in den krystallinischen Zustand überführt. Um z. B. ein Gewehrprojektil von hohem spezifischen Gewicht herzustellen, preßt man die aus kolloidalem Wolfram hergestellten Massen in die einseitig zugespitzte Form und setzt sie dabei einem langsam ansteigenden Druck von etwa 150 Atm. aus. **(D. R. P. 200 466.)**

Nach **D. R. P. 185 585** formt man die Oxyde, Chloride oder Sulfide der Metalle zusammen mit einem ohne Rückstand verbrennenden Bindemittel, z. B. Schwefel, unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu Fäden und glüht sie im Wasserstoffstrom zu homogen metallischen Glühkörpern. Nach dem Zusatzpatent verwendet man zur Herstellung der plastischen Masse Metawolframsäure oder Metawolframate oder deren Gemenge miteinander oder mit anderen durch Wasserstoff reduzierbaren Wolframverbindungen und glüht die in Fadenform gepreßte plastische Masse im Wasserstoffstrom zu völlig homogenen elastischen und gutgesinterten Glühfäden. **(D. R. P. 231 492.)**

398. Pastenzusätze, Bindemittel.

Um das Bindemittel in pastierten Glühfäden an freier Luft verkohlen zu können, versilbert man die die Fadengrundsubstanz bildenden Metall(Wolfram-)pulver und schützt sie so vor Oxydation. **(D. R. P. 235 666.)**

Zur Herstellung kohlenstofffreier Wolframfäden nach dem Pasteverfahren erwärmt man 15 Tl. feinstes Wolframpulver im Wasserbade mit 3—4 Tl. Chinolin, bis eine zähe Masse erhalten wird, die man verknetet, in Fadenform bringt, zur Entfernung des Chinolins im Vakuum auf 700° erhitzt und sodann bei hohem Vakuum sehr kurze Zeit stark sintert. Da man der Metallpaste zur Erhöhung der Preßfähigkeit noch einige Tropfen Sesamöl zufügt, enthalten die Fäden im fertigen Zustande noch 0,01—0,02% Kohlenstoff, die jedoch die Qualität des Fadens nicht ungünstig beeinflussen. **(D. R. P. Anm. H. 46 278, Kl. 21 f.)**

Bei Herstellung schwerschmelzbarer Glühlampenfäden setzt man der Paste Bormetall zu und vermag dann die Fäden statt im Muffelofen in der frei brennenden Flamme zu carbonisieren, da das Bor sogar amorphes Wolfram beim Glühen vor Oxydation schützt. Nach der Carboniserung wird der Faden dann wie üblich zum Zwecke der Erzeugung von Stickstoffverbindungen in einer Ammoniakatmosphäre erhitzt. **(D. R. P. 235 216.)**

Oder man setzt die fein verteilten Metalle Ammoniakdämpfen aus bzw. verknetet sie mit Ammoniaklösung und erhält auch so, besser als mit ebenfalls vorgeschlagenen Schwefelammon (da mit diesem leicht Sulfidbildung erfolgt), plastische, aus Düsen spritzbare Massen. **(D. R. P. Anm. Sch. 34 491, Kl. 21 f.)**

Zur Herstellung von zusammenhängenden Metallfäden für Leuchtkörper geht man von einer kolloidalen Metallverbindung aus, die man z. B. erhält, wenn man der Lösung von Ammoniumwolframat eine Mischung von Gallusgerbsäure und Salzsäure zusetzt. Die pastenartige, sehr plastische Masse wird vom Wasser befreit und ohne mechanische Mischung mit einem fremden Bindemittel in geeigneter Weise in die gewünschte Form gebracht. Ähnlich wie Wolfram- bzw. Molybdänverbindungen verhalten sich auch die Verbindungen des Chroms, Urans, Siliciums, Zirkons und zahlreicher anderer Metalle. Statt der Gallusgerbsäure ist auch Phloroglucin, Pyrogallol usw. geeignet. Nach dem Zusatzpatent verwendet man statt der Salzsäure Schwefelsäure, so daß keine Oxydation der gefällten Paste bemerkbar wird, im Gegenteil die in geringer Menge freiwerdende schweflige Säure die Oxydation verhindert und die aus der Paste gepreßten Fäden zähe und geschmeidig erhält. **(D. R. P. 245 190 und 249 733.)**

Oder man bildet aus feinverteiltem Wolfram, das 5% ebenfalls feinst verteiltes Calciumcarbid enthält, mit einer Lösung von Nitrocellulose in Amylacetat eine plastische Masse, aus der man in üblicher Weise Fäden spritzt. Diese werden getrocknet, carbonisiert und dann wie üblich in einem Gemenge von 70% Stickstoff und 30% Wasserstoff geglüht, wodurch nicht nur der Kohlenstoff entfernt, sondern auch der günstige Einfluß des Calciumcarbids auf die Haltbarkeit des Fadens erhöht wird. **(D. R. P. 256 122.)**

Zur Herstellung von Wolframfäden für elektrische Glühlampen nach dem Spritzverfahren verwendet man als Bindemittel für die Metallpaste eine Wasserglaslösung, da sich ergeben hat, daß das Natriumsilicat bei der Sinterung der Fäden bis auf geringe Spuren, die die Brauchbarkeit des Fadens nicht beeinträchtigt, verdampft. **(D. R. P. 272 347.)** Man mischt z. B. 120 Tl. Wolframpulver, wie es in sehr feiner Form durch Reduktion des Oxydes mit Wasserstoff oder Zink bei hoher Temperatur erhalten wird, 24 Tl. Natriumsilicatlösung vom spez. Gewicht 1,7, (enthaltend 36,35% SiO_2, 18,25% Na_2O und 44,8% H_2O) und 4 Tl. destilliertes Wasser, in einem Porzellanmörser, preßt die Masse dann in kleinen Mengen von etwa 30 g, erforderlichenfalls unter tropfenweisem Wasserzusatz, zwischen Walzen und führt die durch eine Düse gespritzten Fäden durch eine heiße Atmosphäre, um sie schließlich, z. B. in eisernen Schalen, während 20 Minuten auf elektrischem Wege in trockenem Wasserstoffgas auf 900° zu erhitzen. Die nunmehr leitenden Fäden werden mittels des durchgeleiteten elektrischen Stromes in einer reinen Wasserstoffatmosphäre von vermindertem Druck (3 Sekunden unter 610 mm und dann 1 Sekunde unter 110 mm) bei hoher Weißglut gesintert. Nach dem Zusatzpatent behandelt man die mit Wasserglaslösung als Bindemittel geformten und bespritzten Wolframfäden mit wässeriger Flußsäure und wäscht sie dann mit Wasser, so daß sie leichter voneinander trennbar werden. Schließlich erhitzt man die Fäden im elektrischen Ofen auf 1500—1600° und kann sie dann sofort in die Lampe einsetzen. **(D. R. P. 322 552.)**

Um ungeschmolzenen Wolfram- oder Molybdängegenständen die Eigenschaften der geschmolzenen Metalle zu verleihen, bestreicht man die Gegenstände mit einer Paste von amorphem Wolfram oder Molybdän oder Platin oder Iridium und erhitzt sodann auf 1100°. **(D. R. P. 284 571.)**

399. Hilfsmetallmethode (Ni, Cu, Ag, Au, Pb).

Zur Herstellung wolframhaltiger Legierungen durch mechanische Fließvorgänge mischt man Wolframpulver mit der Zwischenlegierung eines Hilfsmetalles, z. B. mit Blei-Quecksilberamalgam von der Zusammensetzung Pb_2Hg, treibt dann das Quecksilber ab und preßt den erhaltenen Wolfram-Bleikörper zur Herstellung von Geschossen oder Fäden in Formen bzw. durch Düsen. **(D. R. P. 170 119.)**

Nach einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 923** eignet sich eine mit Wolframpulver vermahlene Legierung aus 42 Tl. Cadmium, 53 Tl. Quecksilber und 5 Tl. Wismut zur Verbesserung der aus dieser Masse gepreßten Drähte. Die Hilfsmetallegierung wird den Drähten durch Erhitzung wieder entzogen.

Zur Herstellung elektrischer Glühkörper schlägt man das ihn bildende Metall, evtl. zugleich mit einem wieder zu entfernenden Hilfsmetall (Kupfer, Nickel, Silber), zugleich mit den Inertstoffen, die evtl. nachträglich ebenfalls wieder entfernt werden, galvanisch nieder, zieht das dünne Blatt von der Kathode ab und teilt es in feine Streifen. Um die Streifen porös zu machen, zu schlitzen oder zu lochen schlägt man zugleich mit dem Metall solche Fremdstoffe mit nieder, die nachträglich durch Verbrennen oder Auswaschen entfernt werden können. **(D. R. P. 230 686.)**

Zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen aus schwerschmelzbaren Metallen setzt man diesen ein später wieder zu entfernendes Hilfsmetall (Nickel) zu und verdampft dieses in einer den fertigen Metallfaden nicht angreifenden, aber das Hilfsmetall in eine flüchtige Verbindung überführenden Atmosphäre, in vorliegendem Falle Kohlenoxyd. Bei diesem Verfahren kann man den Faden sofort in der endgültigen Lampenglocke unterbringen und das Hilfsmetall austreiben und braucht nicht zu befürchten, daß sich die Glasglocke innen mit verdampftem Nickel beschlägt. **(D. R. P. 232 260.)**

Zur Herstellung von Gegenständen (Fäden) aus Wolframmetall oder seinen Legierungen setzt man ihm oder seiner Mischung mit anderen schwerschmelzbaren Metallen Nickel zu, sintert das Metallgemenge sodann unterhalb der Schmelztemperatur des Wolframs zu einer duktilen Metallmasse zusammen und walzt oder zieht sie in die gewünschte Form. Zweckmäßig setzt man ein Metall des Gemenges in Gestalt seiner reduzierbaren Verbindung zu, um gleichmäßigere

Mischung und dadurch leichteres Zusammensintern zu erzielen. Schließlich wird das Nickel durch starke z. B. elektrische Erhitzung im Vakuum, ohne daß die Legierung zu schmelzen braucht, wieder entfernt. Eine Legierung z. B. aus 90% Wolfram und 10% Nickel hat ihre höchste Duktilität, wenn sie bei ihrer Herstellung in der Wasserstoffatmosphäre auf Temperaturen bis 1500° erhitzt wurde. **(D. R. P. 233 885.)**

Als Hilfsmetall bei Herstellung von Glühfäden aus Verbindungen schwerschmelzbarer Metalle verwendet man 5—10% Eisen, Kupfer, Silber oder Gold mit etwa 5% Nickel und vermindert so unter gleichzeitiger Erzielung höherer Duktilität die Menge des Hilfsmetalles. **(D. R. P. 233 723.)**

Bei Herstellung von Metallglühfäden aus schwerschmelzbaren Metallpulvern (Wolfram, Molybdän, Titan) setzt man ihnen die zur Spritzbarkeit eben genügende Menge eines organischen Bindemittels und überdies ebenfalls geringe Mengen von Kupfer oder Silber oder deren Oxyden zu, die nach dem Carbonisieren der Fäden vorübergehend die Rolle eines Bindemittels übernehmen und leicht schmelzen bzw. verdampfen. **(D. R. P. 234 432.)**

Um bei Herstellung von Wolframfäden auch die letzten Reste des Hilfsmetalles, z. B. des Nickels, auszutreiben und die Qualität des Fadens zu verbessern, setzt man dem Material noch geringe Mengen eines sehr schwer schmelzflüchtigen Metalles, z. B. Molybdän zu. **(D. R. P. 233 843.)**

Bei Herstellung der Glühfäden aus schwerschmelzbaren spröden Metallen unter Zuhilfenahme leichter schmelzbarer oder zerstäubbarer Hilfsmetalle treibt man einen großen Teil des letzteren aus dem Draht, vor seiner Verlegung aus dem Fadentraggestell, aus, so daß der Faden durch den Rest des Hilfsmetalles genügende Biegsamkeit behält, um alle Knickungen und Biegungen, die nötig sind, mitmachen zu können. Dieser Hilfsmetallrest kann, ohne die Güte des Leuchtkörpers ungünstig zu beeinflussen, in dem Faden verbleiben. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Lampen mit sehr dünnen Glühfäden von $^1/_4$ Amp. und noch weniger Betriebsstärke. **(D. R. P. 236 553.)**

Zur Erhöhung der Ziehbarkeit von Nickel-Wolframlegierungen setzt man geringe Mengen Eisen, Kobalt oder Kupfer zu. **(D. R. P. 239 587.)**

Da beim Herstellen von Glühfäden für elektrische Glühlampen nach dem Hilfsmetallverfahren, aus der Legierung des schwer schmelzbaren Fadenmetalles mit einem leicht flüchtigen Hilfsmetall, dieses sich um so schneller austreiben läßt, je größer das Verhältnis der Fadenoberfläche zu dem Fadenquerschnitt ist, vereinigt man mehrere dünne Fäden zu einem dickeren, z. B. durch Verseilen, und vermag dann beim Erhitzen das Hilfsmetall schnell und völlig auszutreiben. **(D. R. P. 242 657.)**

Oder man schmilzt die Legierung des Wolframs mit einem leicht verdampfbaren Hilfsmetall unter dem Dampfdruck des Hilfsmetalldampfes, um die Verflüchtigung dieses legierten Bestandteiles herabzusetzen. Wenn die Masse in die gewünschte Form gebracht ist, wird das zugesetzte Metall durch Erhitzen im Vakuum oder in einem indifferenten Gas bis auf die letzten Spuren vertrieben, worauf man die zurückbleibende metallische Masse sintert. **(D. R. P. 259 225.)**

Zur Herstellung gezogener Metallfäden aus spröden Metallen überzieht man deren Teilchen, z. B. Wolframpulver, auf galvanischem oder chemischem Wege mit einem schwer schmelzbaren, niedriger als Wolfram schmelzenden, flüchtigen, duktilen Metall (Edelmetalle, Kupfer oder Nickel) preßt das erhaltene Metallpulver unter hohem Druck, z. B. entsprechend **D. R. P. 154 998,** zur festen Masse und erhitzt nun am besten im Vakuum elektrisch so hoch, daß das Begleitmetall sich verflüchtigt und ein fester zusammenhängender Wolframfaden entsteht. Besonders gute Resultate wurden mit versilbertem Wolframpulver erzielt, das 10% Silber enthielt. **(D. R. P. 250 113.)**

Zur Reinigung von Wolfram oder Thorium von Oxyden erhitzt man das Ausgangsmaterial mit einem Metall der Vanadingruppe, z. B. Tantal, Niob oder Vanadin (für Wolfram) oder auch mit Silicium, Aluminium oder Magnesium (für Thorium), so hoch, daß die Zusatzmetalle mit dem verunreinigenden Oxyd Oxyde bilden und sich dann als solche verflüchtigen. Bei der Wahl des Zusatzmetalles muß Sorge getragen werden, daß die geringen zugesetzten und in ihm verbleibenden Mengen das Ursprungsmetall nicht nachteilig beeinflussen. **(D. R. P. 190 233.)**

400. Wolframlegierungs-Glühfäden, besonders Wolfram-Thorium.

Zur Herstellung von Wolfram-Platinlegierungen für Glühfäden verrührt man eine Lösung, die im Liter 50 g Wolframmetall als Sol oder als Gel enthält, tropfenweise mit einer verdünnten 0,5proz. Platinchloridlösung, fügt nun bis zur eben beginnenden alkalischen Reaktion verdünnte Ätzlauge zu und fällt das Kolloid durch Kochsalz aus. Die erhaltene plastische Masse wird wie üblich geformt und bildet dann im Wasserstoffstrom durch Weißglühen in den gewöhnlichen krystallinischen Zustand übergeführt, eine völlig homogene Legierung, die auf 50 Tl. Wolfram genau 0,5 Tl. Platin enthält. **(D. R. P. 204 496.)**

In **Metall u. Erz 10, 844** beschreibt **L. v. Grottkus-Call** die Herstellung einer duktilen Wolfram-Thoriumlegierung mit bis zu 1% Thoriumgehalt (Legierungen mit mehr als 1% Thor werden wieder spröde). Zur Gewinnung dieser Legierung verfährt man wie folgt: Durch die in Wasser aufgeschwemmte Säure wird unter Wasserkühlung ein Strom Ammoniak hindurchgeleitet, bis die gelbe Säure gelöst ist, dann filtriert man und fällt aus siedender Lösung mit Salzsäure. Durch mehrfaches Dekantieren befreit man die Lösung von der überschüssigen Salzsäure und nutscht

mit einer Wasserstrahlpumpe die Wolframsäure ab. Diese wird gewaschen, bei 100° getrocknet und feinst zerrieben. Nun löst man 1,05 g Thoriumchlorid $ThCl_4$ in absolutem Alkohol, vermengt die Lösung mit 100 g der Wolframsäure, dunstet unter Umrühren den Alkohol auf dem Wasserbade ab, trocknet bei 100° und reduziert in einem auf Rotglut erhitzten Quarzrohr, durch das man einen Strom gereinigtes Wasserstoffgas leitet. Aus dem amorphen, schwarzen Produkt formt man mit Hilfe eines organischen Bindemittels (Tragant, Celloidin) U-förmig gebogene, ca. 10 cm lange, 0,3—0,5 mm starke Stäbchen, klemmt sie an eine Polklemme, bringt sie unter einen evakuierten Rezipienten, durch den man Ammoniakgas streichen läßt, und schickt einen elektrischen Strom von 250 Volt Spannung und 5—7 Amp. Stromstärke durch das Stäbchen, das weißglühend wird und etwa um $^1/_5$ seiner Länge zusammensintert. Man erhält einen duktilen, metallisch glänzenden dünnen Faden, den man biegen, knicken und hämmern kann.

Zur Herstellung von Glühfäden von hohem Wolframgehalt mit kleinen Zusätzen von Metallen wie Chrom, Vanadium, Niob, Tantal, Osmium, Ruthenium, Zirkonium und Thorium, sintert man die unter Druck mit mindestens 0,25 qmm Querschnitt geformten Mischkörper aus amorphem Wolframmetall und 0,1—10% des Zusatzmetalles, am besten Thor, und verjüngt diese Drähte ohne weitere Wärmezufuhr in der Kälte durch mechanische Bearbeitung. Der so erhaltene zugfeste Wolframdraht läßt sich nach mehr als tausendstündiger Brenndauer bei gewöhnlicher Temperatur biegen ohne zu brechen und wiedersteht der Zerstäubung so weit, daß man mit ihm Lampen mit einem Verbrauch von unter 1,0 Watt für eine Hefnerkerze herstellen kann. **(D. R. P. Anm. W. 39 887, Kl. 21 f.)**

Zur Herstellung hochschmelzbarer Legierungen mit duktilen Eigenschaften zur Verwendung zu Glühkörpern, Geschossen, Geschoßmänteln, Werkzeugen oder Instrumenten, verwendet man Chrom, Vanadium, Niob, Tantal, Osmium, Ruthenium, Zirkonium, Thorium oder Wolfram als Zusatz zu einem anderen Metalle als Grundstoff und erreicht so, daß die Sinterung der unter Druck geformten Mischkörper nach verhältnismäßig geringem weiterem Zusatz von etwa 0,05% eines Platinmetalles leichter erfolgt und daß sich dann die Legierung von Wolfram mit 1% Thorium schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vollzieht. Man setzt das Platin am besten zusammen mit dem Hauptzusatz und zwar in Form einer wässerigen Lösung eines Salzes der Metalle zu. Nach der Zusatzpatentanmeldung kann das Platin durch Gold oder Silber ersetzt werden. **(D. R. P. Anm. W. 42 995 und 44 736, Kl. 40 b.)**

Zur Erzeugung von der direkten mechanischen Bearbeitung zugänglichen Körpern aus Wolfram, Molybdän oder ähnlichen schwerschmelzbaren Metallen oder deren Legierungen, aus homogenen, sauerstoffhaltigen Metallpulvern arbeitet man nach der sehr umfangreichen Patentschrift nach einer kombinierten Reduktions- und Sinterungsmethode in einer reduzierenden Atmosphäre. **(D. R. P. Anm. Sch. 40 849, Kl. 40 a.)** Nach der Zusatzpatent-Anm. setzt man dem zur Herstellung der Wolframkörper dienenden pulverförmigen Ausgangsstoff Thorium oder Uran in relativ hohem Prozentsatz, der sich nach der Verwendungstemperatur des Körpers bemessen läßt, zu, um den Dampfdruck des Ausgangsmateriales zu reduzieren oder bei Krystallisationsprozessen der Metallmasse eine sterische Behinderung hervorzurufen. Die Zusätze wirken der Vergröberung des Kornes entgegen und verhindern, daß der Wolframfaden während seiner Verwendung in der Glühlampe grobkrystallinisch und daher leicht brüchig wird. **(D. R. P. Anm. Sch. 41 010, Kl. 40 a.)**

401. Wolfram-(Molybdän-)Metalloid-, Erdmetall- u. Alkalizusatz-Glühfäden.

Zur Verminderung der Sprödigkeit von Metallfäden setzt man den schwer schmelzbaren Metallen geringe Mengen Tellur oder Selen oder deren Dioxyde zu und glüht die pastierten und wie üblich gespritzten Fäden im letzteren Falle in einer Atmosphäre von Schwefeldioxyd und Wasserstoff, bzw. man formiert die schwer schmelzbaren Fäden direkt in einer Atmosphäre von Selen- oder Tellurwasserstoff. **(D. R. P. Anm. W. 32 709, Kl. 21 f.)**

Bei der Herstellung von Wolframdrähten setzt man die Werkstücke vor ihrer mechanischen Bearbeitung oder während deren einzelnen Phasen den Dämpfen von Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Selens oder Tellurs aus, die auf den Stücken später wieder restlos entfernbare Ablagerungen erzeugen. **(D. R. P. 322 303.)**

Zur Verhütung der Rekrystallisation der Metallglühkörper beim Brennen der Lampe setzt man dem Metall höchstens 1% Bor- oder Titanstickstoff zu und verwendet die Fäden in einer stickstoffgefüllten Lampe, um die Dissoziation der Nitride hintanzuhalten, die ein Beschlagen der Birne und eine Änderung des Widerstandes des Fadens herbeiführen würde. **(D. R. P. 283 071.)**

Zur Herstellung von Wolfram- oder Wolframlegierungsdrähten preßt man ein inniges Gemenge von Wolframpulver mit wenig Kohle und Borsäure zu Stangen, glüht diese bei 1000 bis 2000°, sintert das zusammengebackene Material durch Stromwärme in einer Wasserstoffatmosphäre und bearbeitet es schließlich mechanisch. Die beim Glühen aufquellende Borsäure treibt Luft und Gase aus dem Metallpulver heraus, klebt die einzelnen Wolframteilchen unter gleichzeitiger Lösung der oberflächlichen Oxydschichten zusammen, es treten, da die Stangen keine Hohlräume enthalten, beim folgenden Ziehen der Wolfram-Bor- oder Wolfram-Borcarbidlegierung keine Risse mehr auf und der Draht kann ohne weiteres zur Herstellung von Glühlampen verwendet werden. Sein spezifischer Widerstand ist größer als der des reinen Wolframdrahtes, so daß er dicker ausgezogen werden kann. Das in dem Draht vorhandene Bor oder Borcarbid stört seine Verwendbarkeit für Glühlampenzwecke nicht. **(D. R. P. 297 015.)**

Oder man setzt den zu verarbeitenden Wolframmassen in Form phosphorhaltigen Wolframs oder einer phosphorhaltigen Wolfram-Hilfsmetallegierung Phosphor oder ähnliche metalloidische Stoffe zu, die keine nennenswerte Änderung der Leitfähigkeit des fertigen Drahtes bewirken. Der Phosphorgehalt des gezogenen Drahtes soll $^1/_{50}\%$ nicht überschreiten. **(D. R. P. 261 130.)**

Zur Herstellung von Metallglühfäden aus porösem Fadenmetall reduziert man den in bekannter Weise hergestellten Metallphosphidfaden elektrolytisch zu Metall und erhält so, da diese Fäden spezifisch hohen Widerstand besitzen, bei höherem Fadenquerschnitt auch größere Leuchtflächen. Man kann so auch dickere Fäden oder Stäbe herstellen. **(D. R. P. 236 710.)**

In der ausführlichen Patentschrift **D. R. P. 315 930** ist unter Aufzählung der bisher üblichen Methoden ein Verfahren zur Herstellung von der direkten mechanischen Bearbeitung zugänglichen Körpern aus Wolfram, Molybdän oder anderen schwerschmelzbaren Metallen oder deren Legierungen beschrieben und dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial eine feste Lösung von Sauerstoff in Metall verwendet wird, bei der der Sauerstoffgehalt in jedem sauerstoffhaltigen Partikelchen niedriger ist, als in einem Partikelchen niedrigsten Oxydes, und daß die aus der Lösung nach erfolgter Pressung in Matrizen gewonnenen Preßkörper einer kombinierten Reduktion und Sinterung in einer reduzierenden Atmosphäre unterworfen werden.

Zur Herstellung gezogenen Drahtes aus Wolfram setzt man dem Metall durch Wasserstoff nicht reduzierbare, die schädliche Wirkung von Wechselstrom vermindernde oder beseitigende Oxyde, besonders Calciumoxyd, in solchen Mengen zu, daß die elektrische Leitfähigkeit des Fadens nahezu unverändert bleibt. Der Draht stellt dann, da sich das Calciumoxyd im Wasserstoffstrom nicht verändert, ein Konglomerat von Metall mit kleinen Mengen eingebetteten Calciumoxydes dar. **(D. R. P. 271 730.)**

Wolframfäden werden durch Zusatz von mindestens zwei Oxyden des Berylliums, Calciums, Titans, der Alkalien oder der Erdalkalien wesentlich widerstandsfähiger. **(A. P. 1 363 162.)**

Nach **E. P. 162 907** erhält man Glühfäden von besonders langer Lebensdauer und hohem Emissionsvermögen aus Wolfram, Zirkon und etwas Kieselsäure.

Zur Herstellung von Drähten oder Bändern aus Molybdän stellt man die Drähte aus einem Gemisch von Molybdänmetall und Magnesium- oder Bariumoxyd her und erhält so Molybdändraht, der eine wesentliche größere Belastung aushält, als wenn man ihn aus reinem Molybdänpulver herstellt und der während der Belastung eine um das doppelte bis dreifache Ausdehnung gegenüber den reinen Molybdändrähten zeigt. **(D. R. P. 286 534.)**

402. Krystall-Wolframdrähte. — Metallglühfadenbearbeitung.

Über Herstellung von Krystalldrähten aus Wolframoxyd siehe **R. Groß, Umschau 1917, 818.**

Die Herstellung von Metalldrähten, -fäden oder -bändern, die aus einem ihren Gesamtquerschnitt und ihre Gebrauchslänge ausfüllenden Krystall bestehen, in der Weise, daß der Draht, der Schnelligkeit des Weiterwachsens eines schon vorhandenen Krystallkeimes, entsprechend, schnell durch eine entsprechend stark wirkende Heizquelle hindurchgeführt wird, ist in **D. R. P. 291 994** beschrieben. Nach dem Zusatzpatent führt man gleichzeitig mehrere Fäden durch die Heizquelle, wobei man Sorge tragen muß, daß sie an den Stellen höchster Temperatur sich nicht berühren oder überdecken. Man kann so in der Zeiteinheit, ohne Verbrauch größerer Wärmemengen, die entsprechende größere Menge von Metalldrähten der Krystallbildung zuführen. **(D. R. P. 293 238.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent formt man die aus einem einzigen Krystall bestehenden Metallkörper durch die bekannten Zieh-, Walz- oder Hämmerverfahren in der Weise, daß eine Änderung ihrer inneren Struktur nicht eintritt, sondern nur eine Deformation, der zufolge der Krystall in der Längsrichtung gestreckt wird. **(D. R. P. 296 191.)** Ebenso wie die einen langen Krystallfaden bildenden Glühlampenfäden aus einer festen Lösung von Thoroxyd in Wolframmetall gewonnen werden können, kann man schließlich auch nichtmetallische Körper nach dem Verfahren des Hauptpatentes zu einem einheitlichen Krystall umbilden dadurch, daß man einen Krystallkeim in einem Gas, das das Material des Krystalles abzuscheiden vermag, erhitzt, so daß der Keim sich vergrößert und durch seine Lage im Verhältnis zur Heizquelle in dem gewünschten eindimensionalen Wachstum beeinflußt wird. **(D. R. P. 304 857.)**

Zur Herstellung von mechanisch widerstandsfähigen gepreßten, auch durch Erhitzen nicht deformierbaren Formkörpern aus krystallinischen Metallpulvern (Wolfram, Molybdän, Chrom) mengt man sie mit einer je nach der erwünschten Dichte zu bemessenden Menge amorphen Pulvers und erhitzt das Gemenge so hoch, bis das amorphe Metall krystallinisch wird. Eine Schwindung der Preßlinge während der Verfestigung tritt nicht ein, und sie werden um so dichter, je mehr amorphes Material sie enthalten. **(D. R. P. 325 464.)**

Die günstigen Eigenschaften dieser aus einem einzigen Krystall bestehenden Wolframfäden und die Vorzüge der mit ihnen ausgestatteten Glühlampen erörtert **O. Ely** in **Z. d. Ver. d. Ing. 1918, 62.**

Einzelheiten über die Wichtigkeit dieser Methode zur Herstellung von Wolframfäden, die aus einem einzigen langgestreckten Krystall bestehen, bringt **W. Böttger** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, III, 54.**

Die Darstellung streckbaren Wolframs, die Gewinnung des reinen Metallpulvers aus dem zu diesem Zwecke eigens hergestellten reinen Trioxyd, das Pressen des Metalles zu Stäben, ihr Härten, Sintern, ihre mechanische Bearbeitung durch Hämmern oder Walzen und schließlich

das Ziehen der Stäbe zu Drähten beschreibt ausführlich **O. Ruff** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1889.**

Zur Herstellung homogener Fäden oder Bänder für elektrische Glühlichtzwecke vereinigt man die Pulver schwer schmelzbarer Metalle, z. B. des Wolframs, durch Walzen und erhitzt sie dann mittels des durchgeleiteten elektrischen Stromes bis nahe an den Metallschmelzpunkt. **(D. R. P. 154 998.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Fertigstellung eines durch Ausspritzen einer Paste gewonnenen Metallrohfadens für elektrische Glühlampen im ununterbrochenen Arbeitsgange, bei dem der Faden in geeigneter Atmosphäre stufenweise elektrisch auf die für die einzelnen Arbeiten erforderliche Temperatur erhitzt wird, sind in **D. R. P. Anm. W. 34 441** und **35 958, Kl. 21 f.** beschrieben.

Nach **D. R. P. 236 711, 236 712, 243 652, 244 061** und **244 886** sendet man durch die verschiedenen Fadenteile elektrische, z. B. Wechselströme, so daß die Gesamtlänge des Fadens sich nicht ändert und homogenisiert bzw. stellt den Rohfaden so fertig.

Ein Verfahren zum Glühen von Metallfäden für elektrische Glühlampen ist durch einen besonderen Glühofen ohne Stromdurchgang gekennzeichnet, bei dem man die Fäden durch Beschweren beliebig strecken, formen und mit verschiedenem Querschnitt (Verstärkungen an den Enden) herstellen und eine große Zahl von Fäden zu gleicher Zeit glühen kann. **(D. R. P. 245 477.)**

Wolframdrähte von hoher Duktilität erhält man in der Weise, daß man die aus grobpulverigem Ausgangsmaterial bei sehr hoher Temperatur erhaltenen, zusammenhängenden Wolframkörper wiederholt andauernd mechanisch bearbeitet, bis sie bei gewöhnlicher Temperatur biegsam und ziehbar sind. Diese Drähte lassen sich ohne Erwärmung auf ein Traggestell aufwickeln und behalten ihre Duktilität selbst nach längerer Erhitzung auf sehr hohe Temperatur und darauffolgende Abkühlung. **(D. R. P. 269 498.)**

Zur Herstellung von Wolframmetallfäden preßt man die aus Oxyd bereiteten Massen in Drahtform und läßt jeden Teil des Preßstückes glühend durch heißen Wasserstoff gehen, in dem er zum reinen Metall reduziert wird. **(K. Farkas,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 530.)**

Vgl. das Verfahren zur Reinigung von Metallrohfäden für elektrische Glühlampen durch Anbringung von stark gekühlten, spiegelnden Flächen in der Nähe des glühenden Fadens nach **D. R. P. 254 290.**

Zur Herstellung besonders biegsamer metallischer Fäden zieht man den Draht aus schwerschmelzbarem, leitendem Material allmählich durch eine Ziehvorrichtung und erhitzt darauf in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zum Glühen. **(A. P. 1 180 066.)**

Ein Verfahren zum Egalisieren von Leuchtkörpern aus Wolfram ist durch elektrische Erhitzung in Wasserstoff, der oxydierende Gase enthält, oder in Flüssigkeiten gekennzeichnet, die das duktile Metall angreifen, wodurch die dickeren, weniger erhitzten Teile des Leuchtkörpers stärker angegriffen werden als die dünneren, stärker erhitzten, bis die Egalisierung genügend weit vorgeschritter ist. Glühlampen, die mit solchen egalisierten Fäden aus Wolfram, Molybdän oder Tantal versehen sind, besitzen eine längere Lebensdauer, da sie keine schwächeren Stellen besitzen, die zum Durchbrennen neigen. **(D. R. P. 276 037.)**

Zur Erleichterung des Ziehens von Wolframdrähten brennt man auf die Oberfläche des zu ziehenden Drahtes Graphit, den man suspendiert oder in kolloidalem Zustande aufbringt, vor Eintritt des Drahtes in die Düse ein, so daß dieser Überzug die Düse während des Ziehprozesses mitpassiert. **(D. R. P. 262 078.)** Nach einem Zusatzpatent verwendet man statt des Graphits als Schmiermittel während des Ziehprozesses Wolframdisulfid oder die nach **D. R. P. 245 190** und **249 733** erzeugten kolloidalen organischen Wolframverbindungen, die sämtlich beim Glühen für sich oder in einer geeigneten Atmosphäre nur metallisches Wolfram auf dem Draht zurücklassen. **(D. R. P. 262 928.)**

Zur Erzeugung von Wolframdrähten setzt man die Stücke vor dem Hämmern, Walzen oder Ziehen Dämpfen von Schwefel, Selen, Tellur oder deren (Wasserstoff-)Verbindungen aus oder umhüllt sie mit jenen Elementen im geschmolzenen Zustande und unterwirft die Stücke dann der mechanischen Bearbeitung. Jene Schichten, die sich später restlos wieder entfernen lassen, sollen das Metall vor Oxydation schützen und seine mechanische Bearbeitung erleichtern. **(D. R. P. 822 803.)**

Vgl.; Verfahren zum Ziehen von Drähten aus Wolfram oder anderen Glühfadenmetallen bei stark erniedrigter Temperatur und gleichzeitiger Abkühlung der Drahtschmiere nach **D. R. P. 278 278.**

Zur Anspitzung dünner z. B. Wolframdrähte oxydiert man die Drahtenden in der Luft oder in Sauerstoff bei entsprechender Temperatur bis zur gewünschten Verringerung des Durchmessers. **(D. R. P. 251 836.)**

Zum Zuspitzen der Wolframdrähte auf chemischem Wege taucht man die am besten glühenden Drahtenden in geschmolzenes Antimonpentachlorid, das in Trichlorid übergehend Chlor abgibt, wodurch die Drähte spitz angeätzt werden, oder man macht den Draht zur Anode in geschmolzenem Calciumchlorid als Elektrolyt. **(D. R. P. 272 731.)**

Ein Verfahren zum Anspitzen von als Glühkörper für elektrische Glühlampen bestimmten Wolframdrähten beim Ziehen ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Drahtende mittels eines Gleichstromes von hoher Dichte als Kathode in einem elektrolytischen Bade zum Glühen bringt. **(D. R. P. 275 656.)**

Zum Reinigen und Dünnermachen von Wolfram- oder Molybdändrähten kann man sich eines elektrolytischen Prozesses in der Weise bedienen, daß man den Draht paarweise

geschaltete Bäder mit verdünnter Kalilauge bzw. schwefelsaurem Wasser so passieren läßt, wobei der Draht in jedem ersten alkalischen Bade zur Anode, in jedem zweiten sauren Bade zur Kathode wird. Die durch den Wechsel zwischen Oxydations- und Reduktionsprozessen gelockerte, von den Verunreinigungen gebildete Kruste wird dann zwischen Filz- oder Lederläppchen abgestreift, wodurch zu gleicher Zeit eine gleichmäßige Querschnittsverringerung erreicht wird. Die Einschaltung von Widerständen zwischen Stromquelle und Elektroden erübrigt sich, da in der Möglichkeit der Veränderung des Drahtabstandes von der Elektrode eine feine und sichere Regulierung der Stromdichte bzw. Stromstärke durchführbar ist. **(D. R. P. 278 415.)**

403. Osmium-, Tantal- und andere Metall-(carbid- usw.)glühlampendrähte.

Eine genaue Beschreibung des Auerschen Osmiumglühfadenpatentes findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 512.**

Zur Herstellung von im Vakuum oder in einer Atmosphäre indifferenter Gase glühenden Osmiumfäden bringt man das schwammförmige Metall allein oder im Gemisch mit anderen seltenen Metallen der Platingruppe durch Glühen und Pressen in zusammenhängende Form. Nach einem Ausführungsbeispiel setzt man der Fadenmasse, um sie bei Temperaturen, bei denen Platin verdampft, beständig zu machen, Thor-, Cer-, Ytteroxyd oder andere hochhitzebeständige Oxyde zu. **(D. R. P. 138 135.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Osmium kleine Mengen Kohlenstoff, Silicium, Titan, Thor, Tantal, Niob oder andere, besonders seltene Erdmetalle oder -oxyde zu, die sich leichter als Osmium oxydieren und reduziert die Oxyde der Zusatzmetalle durch die im Faden okkludierten reduzierenden Gase völlig oder teilweise bei Weißglut. Man steigert so das Absorptionsvermögen des Osmiums für Gase, die es, im Gegensatz zu anderen Metallen, beim Erhitzen nicht abgibt, bewirkt eigenartige Lichtphänomene, erhöht die Glühbeständigkeit und erzeugt eine günstige Leuchtfarbe des Lichtes. **(D. R. P. 162 705.)**

Ausführliche Angaben über die Tantallampe macht **Ziemann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 795.**

Eine Vorrichtung zum Ausglühen von Drähten aus Tantalmetall oder ähnlichen Metallen im Vakuumraum ist in **D. R. P. 163 414** beschrieben.

Der Glühkörper für elektrische Glühlampen kann auch aus Tantalcarbid allein oder gemischt mit schwerschmelzbaren Metallen und mit einem Oxyd des Vanadins oder der seltenen Erden bestehen. Das Gemenge wird wie üblich mit Paraffin oder Kautschuk angeteigt, in Form gepreßt und im elektrischen Strom gesintert. **(D. R. P. 153 352.)**

Ursprünglich wurde ein stromleitendes Oxyd der Metalle, z. B. des Vanadins, Tantals oder Niobs oder deren Legierungen, mittels eines Bindemittels zu Fäden geformt, deren Substanz man dann im durchgeleiteten elektrischen Strom zersetzte. **(D. R. P. 154 527.)** Nach einem Zusatzpatent preßt man die Verbindungen der genannten Metalle unter Verwendung eines geeigneten Bindemittels zusammen mit Stickstoff, Phosphor, Arsen oder auch mit Schwefel in die Glühkörperform und sintert die Masse durch Erhitzen mittels des elektrischen Stromes. Als Bindemittel eignet sich besonders Paraffin, das völlig flüchtig ist und beim Erhitzen eine Kohle von genügender Festigkeit hinterläßt. **(D. R. P. 158 570.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent bringt man die Carbide der betreffenden Metalle (Vanadin, Tantal, Niob) mit Metalloxyden mit oder ohne Zusatz von reinen Metallen in Fadenform und zersetzt die Carbide durch Erhitzen unter Luftabschluß, so daß durch Reaktion mit den Oxyden ein reiner Metallkörper entsteht und kein freies Carbid oder Oxyd zurückbleibt. **(D. R. P. 158 571.)** Oder man preßt ein Gemenge des amorphen Metallpulvers mit Paraffin in Fadenform und vereinigt die Metallteilchen durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes von hoher Spannung, so daß der hohe Leitungswiderstand überwunden wird und die Sinterung stattfindet. **(D. R. P. 164 357.)** Nach dem letzten Zusatzpatent bestehen die Glühkörper aus gezogenen oder gewalzten Drähten oder Blechstreifen von Tantal, Niob oder Vanadin. **(D. R. P. 159 811.)**

Ein Glühkörper für elektrische Glühlampen setzt sich aus Tantalmetall und einem, einen Leiter zweiter Klasse bildenden Stoff, z. B. Zirkonoxyd, zusammen. Man formt aus diesem und einem stromleitenden Tantaloxyd den Faden und erhitzt ihn im Vakuum oder in indifferenter Atmosphäre mittels des elektrischen Stromes bis das Tantaloxyd zum Metall reduziert ist. **(D. R. P. 161 081.)**

Geschmeidige, metallglänzende, leicht polierbare Legierungen, die sich besonders für Zwecke der Glühfadenfabrikation eignen, da sie eine beträchtlich geringere Wattzahl auf eine Kerzeneinheit erfordern, als die gebräuchlichen Metallfadenlampen, erhält man aus Eisen und 40—90% Zirkon durch Reduktion der Oxyde auf aluminothermischem Wege oder durch Erhitzen der Oxydgemische in Graphittiegeln im elektrischen Ofen. Diese Ferrozirkonlegierungen können auch in der Stahlindustrie zur Entfernung des Stickstoffs und der Oxyde dienen; sie enthalten dann etwa 20% Zirkon und werden dem Stahl in der Menge von etwa 1% zugesetzt. **(A. P. 1 151 160.)**

Zur Herstellung von Glühfäden macht man einen in einem Ofen befindlichen dicken aus Uran-, Thor- oder Zirkonverbindungen oder aus pulverförmigem Metall bestehenden, nicht leitenden Faden durch Alkalimetalldämpfe auf dem Reduktionswege leitend und erhitzt ihn dann im durchgeleiteten elektrischen Strom auf hohe Temperatur, worauf man nachreduziert und sintert. Die Vorrichtung ist in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 238 380.)**

Zur Erzeugung von Fäden für elektrische Glühlampen oder überhaupt zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden bringt man die durch Wasserstoff allein nicht reduzierbaren Oxyde des Vanadins, Titans oder Niobs, nachdem man ihnen den Kohlenstoff entzogen hat, in eine Atmosphäre von Wasserstoff und Ammoniak und erhitzt zur Überführung in den metallischen Zustand auf Weißglut, wobei jedoch die Temperatur nicht bis zur Zerstörung des Fadens getrieben werden darf. Der aus dem Ammoniak entstehende Stickstoff und Wasserstoff bewirkt die Bildung von Metallnitrid, das im Wasserstoffüberschuß zersetzt wird und den einheitlichen Metallfaden zurückläßt. Man kann auch dem Teige, der ausgespritzt wird, Nitride beimischen, die elektrisch leiten und durch Wasserstoff reduzierbar sind, entkohlt dann und formt in einer Atmosphäre, die Wasserstoff im Überschuß enthält. **(D. R. P. 234 220.)**

Ein Glühkörper für elektrische Lampen mit etwa metallischer Leitfähigkeit, der in einer Ammoniakatmosphäre brennt und durch den Strom von selbst in Glut gerät, besteht aus irgendeinem feuerfesten Metallnitrid, das genügend metallisch leitet, wie Zirkon-, Uran- oder Titannitrid. **(D. R. P. 301 540.)**

Zur Herstellung einer elektrischen Glühlampe verwendet man als Glühkörper flüssiges Aluminium oder ein anderes, erst bei sehr hoher Temperatur verdampfendes Metall, das in flüssigem Zustande einen in sich geschlossenen Leiter bildend, als Leuchtkörper dient, wobei dessen Erhitzung durch elektromagnetische Induktion erfolgt. **(D. R. P. 232 665.)**

Zur Herstellung eines Glühkörpers für elektrische Lampen als **Ersatz der Metallfäden** verarbeitet man reines, amorphes, zusammengesintertes und dadurch bei gewöhnlicher Temperatur stromleitendes Bor, das man in der Weise gewinnt, daß man fein gemahlenen, evtl. vorher geglühten Borstickstoff evtl. mit Bindemitteln formt und dann evtl. bei Gegenwart von Kohlenstoff im Ammoniakstrom bei sehr hoher Temperatur ganz oder teilweise dissoziiert, und im letzteren Falle den nicht völlig dissoziierten Faden gespannt in einer geeigneten Atmosphäre oder im Vakuum fertig formt. Diese Borfäden besitzen den Metallfäden gegenüber den Vorteil, daß sie kurz, also z. B. in Form eines einfachen U-förmigen Bügels, verwendet werden können, so daß die Lampen klein und handlich werden und bei hoher Stoß- und Bruchfestigkeit des Fadens auch für höhere Betriebsspannungen, wie sie in Bahnbetrieben vorkommen, hergestellt werden können. **(D. R. P. 281 700.)**

Über Glühlichtnickeldrähte s. **[192]**.

404. Metallfadenlampenschwärzung, -gasentfernung, Einschmelzdrahtkitt. — Quecksilber-Kohlenfadenlampe.

Das rückständige Gas kann aus den bekanntlich evakuierten oder mit inerten Gasen gefüllten Glühlampen durch Phosphor (0,05 mg) oder auch durch über den Wolframfäden anzubringendes Glas (als Pulver oder Capillare) entfernt werden. Ein Gemisch beider Stoffe erbrachte nicht das gewünschte Resultat, ebenso wie auch Quarz und Metalloxyde, was Gasaufnahmefähigkeit betrifft, an Glas oder Phosphor nicht heranreichen. Diese ebenso wie Kaliumthalliumchlorid, die Chloride des Kupfers und Silbers, Kryolith und sogar Kochsalz beseitigen zugleich die Schwärzung der Glaswandung, Kochsalz jedoch nur dann, wenn der Faden damit überzogen ist. Es gelangt dann beim Glühen der Lampe zur Verdampfung, schlägt sich auf den Wandungen nieder, nimmt die die Wandschwärzung bewirkenden Wolframteilchen auf und hindert sie daran, zu einem dichten Schleier zusammenzutreten. Ähnlich wirken auch andere Salze der Alkalien und Erdalkalien. **(Hamburger und Mitarbeiter, Zentralbl. 1919, IV, 1039.)**

Zur Verhinderung oder Verzögerung der Birnenschwärzung bekleidet man die Innenwand der Birne mit einer sehr dünnen Schicht eines Salzes (Natriumoxyd, -phosphat oder -wolframat), das, ohne während des Brennens irgendeine wirksame Dampfspannung zu entwickeln, die verdampfenden Metallteilchen des Glühfadens, anscheinend kolloidal gelöst, in sich aufnimmt. **(D. R. P. 311 054.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man praktisch unlösliche Substanzen, die kaum flüchtig und sehr beständig sind, wie z. B. Siliciumdioxyd oder Calciumfluorid, und kann auch so die Lampenschwärzung wirksam verhindern. **(D. R. P. 311 347.)**

Nach **D. R. P. 349 276** verhindert man die Schwärzung der Wolframglühfadenlampen durch Bestreichen des Leuchtkörpers oder Traggestelles mit Kaliumborat.

Zur Entfernung auch der letzten Sauerstoffspuren aus Glühlampen evakuiert man sie zum Teil, läßt dann Phosphortrichlorid und Wasserstoff in sie einströmen und bringt die Gase durch einen glühenden Draht zur Explosion, so daß der entstehende Phosphor mit dem vorhandenen Sauerstoff in Verbindung tritt. Der nicht verbrauchte Wasserstoff kann dann anderweitig verwendet werden. **(D. R. P. Anm. H. 47 587, Kl. 21 f.)**

Nach **D. R. P. 322 306** soll der zur Aufrechterhaltung des Vakuums in die Lampe eingebrachte Phosphor durch einen seine direkte Bestrahlung durch das Licht des Glühkörpers abhaltenden Schirm bedeckt werden, wodurch die Schwärzung der Glaswandung und das Brechen des Glühkörpers vermieden wird. Zweckmäßig verwendet man von vornherein roten Phosphor.

Zur Verhütung des Schwärzens elektrischer Osmiumglühlampen füllt man die Birne mit sehr geringen Mengen Luft oder oxydierend wirkender Gase, wodurch aus dem zerstäubenden Metall Osmiumtetroxyd entsteht, das im glühenden Faden wieder zersetzt wird. **(D. R. P. 153 327.)**

Die Einführungsdrähte für elektrische Glühlampen bestehen nach **E. P. 164 415** aus Molybdän, dessen Ausdehnungskoeffizient kleiner ist als jener des Glases. Der Durchmesser der Drähte soll höchstens 0,12 mm betragen.

Als Kitt zum Befestigen von Wolframfäden an die Elektroden und sonstigen Stützpunkte in der Lampe verwendet man einen Brei von Wolframpulver und Ammoniak oder Ammoniumsulfidlösung, der nach dem Eintrocknen ohne Zufuhr von Wärme die feste Verbindung der Kittstelle bewirkt. Statt des Wolframpulvers kann man auch ähnliche amorphe Metalle verwenden, wenn sie kohlefrei sind und chemisch vom Kitt- und Fadenmetall nicht differieren. **(D. R. P. 235 618.)**

Oder man verwendet zur festen Verbindung des Metallfadens mit der Elektrode Wolfram- oder Molybdänsulfid oder überhaupt Materialien, aus denen der Glühfaden besteht, und die wesentlich niedriger schmelzen als die Fäden selbst, und bewirkt die feste Verbindung durch hohe elektrische Erhitzung der Lötstelle an freier Luft, bis die Verschweißung eintritt. **(D. R. P. Anm. W. 34 442, Kl. 21 f.)**

Die Ausführungsart eines Einschmelzdrahtes mit einem von anderem Material überzogenen Kern aus unedlem Metall für Glühlampen mit sauerstoffleerer Glashülle ist dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug des Kernes aus einem geschmolzenen Gemenge von Wolfram- und Glaspulver besteht. Diese Schicht gestattet den Einschmelzvorgang des Drahtes so zu vollziehen, wie bei Platindrähten. **(D. R. P. 309 343.)**

Zur Verlängerung der Lebensdauer des Kohlefadens in Quecksilber-Kohlefadenlampen setzt man dem Quecksilber geringe Mengen (bis zu etwa 20%) amalgamierende (Alkali- oder Erdalkalimetall) oder sich mit ihm mischende Metallpulver (reduziertes Eisenpulver, Wolfram, Molybdän oder Zirkon oder Zirkonwasserstoff) zu. Man wählt die Menge des z. B. zuzumischenden Zirkonwasserstoffes so groß, daß zur Vermeidung der folgenden Einführung eines indifferenten Gases, genau der zur Erzielung des notwendigen Druckes nötige Wasserstoff mit in die Lampe eingebracht wird. Dadurch wird der sonst auch beim Auspumpen der Lampe nicht völlig entfernbare Sauerstoff unschädlich gemacht und der Kohlefaden bleibt beständig, besonders wenn er in der Nachbarschaft des Quecksilbers, also an der heißesten Stelle, verdickt wird. **(D. R. P. 223 653.)**

Zum Abdichten der Verbindungsstellen zwischen Zuführungsteil und Gefäßkörpre bei Quarzlampen durch Verkitten trägt man wiederholt Japanlack oder Emailhartlack schichtweise auf und brennt die Schichten nach jedem Auftrag bei abnehmender Hitze ein. Der äußerste Überzug wird nicht eingebrannt, sondern nur getrocknet. **(D. R. P. 336 068.)**

405. Blattmetall: Literatur; mechanische, elektrolytische, Unterlage-Ätzverfahren.

Andés, L. E., Blattmetalle, Bronzen und Metallpapiere. Wien u. Leipzig 1902. — Buchner, G., Die Metallfärbung. 6. Aufl. Berlin 1920; siehe auch die eingangs zitierten Werke über Metallbearbeitung. — Theobald, W., Herstellung der Blattmetalle in Altertum und Neuzeit. Dissertation 1912.

Über die Herstellung von Bronzefarben und Blattgold siehe die Arbeit von **E. Odernheimer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 727.**

Über Herstellung von Metallfolien in endlosen Bahnen siehe **D. R. P. 196 896.**

Über die Herstellung von weißem, blaßgelbem und blaßrotem Blattgold aus weniger stark oder stärker versilberten Kupfer-, Messing- oder Tombakblättern siehe **D. R. P. 4699.**

Zur Färbung von Metallfolien, insbesondere von Stanniol, bedient man sich heute fast ausschließlich der Teerfarbstoffe.

Die Beschreibung der Herstellung von Zinnfolien und zinnplattierten Bleiblättern nach einem mechanischen Gießverfahren, bei dem man das Metall auf eine schrägstehende, mit rauhem Gewebe überzogene Steinplatte gießt, findet sich in **Dingl. Journ. 154, 378.**

Dem während des Krieges als Ersatz für Zinnfolie in den Handel gebrachten Blattzink fehlte es, abgesehen davon, daß es etwa 0,3% Blei enthielt, an Geschmeidigkeit, so daß seinem Verbrauch schon dadurch enge Grenzen gezogen waren. Überdies war dieses Umhüllungsmaterial für alle sauren Lebensmittel, Käse, Schokoladewaren mit saurer Füllung usw. völlig ungeeignet, da es stark angegriffen wurde. **(A. Röhrig, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 31, 308).**

Über die mechanische Fabrikation von Zinn- und Aluminiumfolien siehe **Hundsdörfer, Techn. Rundsch. 1913, 571.**

Wenn man nur die Oberfläche der Metallsalzlösung, z. B. einer konzentrierten Zinksulfatlauge, mit dem Platindraht als Kathode berührt, so scheidet sich das Zink blattförmig an der Oberfläche der Lösung aus, wobei die Größe der Ausbreitung von der Gegenwart von mit Wasser nicht mischbaren Verunreinigungen und von der chemischen Wirkung vorhandenen Sauerstoffs, Schwefels oder Halogens abhängt. Bringt man z. B. Öl in die Flüssigkeit, das auch als Schicht auf deren Oberfläche schwimmen kann, so überzieht sich die Grenzfläche zwischen Öl und Salzlösung mit dem Metall, und man kann so aus allen oxydierbaren Metallen blattförmige, für kunst-

gewerbliche Zwecke verwendbare Metallabscheidungen erhalten. **(F. Mylius** und **O. Fromm, Annal. Phys. 51, 593.)**

Die Herstellung von Blattgold und ähnlichen Metallfolien erfolgt in neuerer Zeit fast ausschließlich auf elektrolytischem Wege. Nach **D. R. P. 82 664** bestreicht man, um ein leichtes Ablösen der niedergeschlagenen Goldschicht zu ermöglichen, die äußerst fein polierte Platte, auf der sich das Gold niederschlagen soll, mit einer Lösung von Alkalischwefelverbindungen, die 1% Spiritus enthält. Die Isolierschicht, die man nach dem Abspülen mit Wasser erhält, ist trotz ihrer Unsichtbarkeit für das bloße Auge geeignet, die Abtrennung der Metallschicht zu erleichtern.

Zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter versieht man die Kathoden, um die auf ihnen zu bildenden Metallniederschläge leicht abheben zu können, mit einem in dem Elektrolyten nicht löslichen Überzug, den man durch Einhängen als Kathode in sein saures oder alkalisches Bad mit Wasserstoff sättigt und schließlich poliert. **(D. R. P. 98 468.)**

Über Herstellung gleichmäßiger, sehr dünner Metallüberzüge von Gold, Silber oder Nickel, die sich zur Übertragung auf Gewebe oder Papier eignen, durch galvanisches Niederschlagen der Metalle auf einer mit dünner, emailartiger Zwischenschicht überzogenen Platte, siehe **D. R. P. 123 658.**

Die Herstellung von Edelmetallhäutchen und der zugehörige Apparat sind in **D. R. P. 251 056** beschrieben. Das Prinzip des Verfahrens beruht auf dem elektrolytischen Niederschlagen des Edelmetalles auf einer mit Kupferpulver überbürsteten und dadurch leitend gemachten Guttaperchahaut, die nachträglich durch ein geeignetes Lösungsmittel aufgelöst wird, so daß das Metallblatt übrig bleibt.

Die Herstellung mehrschichtiger Folien oder dünner Bleche auf elektrolytischem Wege mit einer ebenfalls elektrolytisch hergestellten, isolierenden, auf einer Metallplatte niedergeschlagenen Erdalkalimetalloxydschicht ist in **D. R. P. 251 646 u. 252 807** beschrieben. Die auf dieser Schicht niedergeschlagenen Edelmetall- oder Schwermetallüberzüge lassen sich nach Beendigung des Prozesses wie eine einzige Metallfolie abheben, während die metallene Grundplatte nach der Entfernung der Isolierschicht gleich wieder gebrauchsfertig ist.

Zur Herstellung von Blechen in bestimmter Form schlägt man Metall auf metallische oder nichtmetallische und dann leitend gemachte Kathoden nieder, auf denen man eine der Form der Bleche entsprechende isolierende Zeichnung in dünnen Strichen aufträgt und die Kathoden so groß wählt, daß die an ihren Rändern auftretenden Verdickungen außerhalb der Umrißstriche fallen. Durch Überziehen des entstandenen dünnen Bleches mit einer leitenden Oxydschicht oder mit einem isolierenden und dann leitend gemachten Überzug und Wiederholung des Verfahrens erhält man einen scheinbar dicken Niederschlag, der jedoch aus homogenen, durch Erhitzen des Systems leicht trennbaren, sehr dünnen Lamellen besteht. **(D. R. P. Anm. O. 8026, Kl. 75 c.)**

Zur Herstellung von Blattedelmetallen erzeugt man nach **D. R. P. 106 519** auf einer glatten Glas- oder Steingutplatte zunächst einen dünnen metallischen Überzug (Metallüster), oder man streicht einen leicht löslichen Fluß auf (Phosphat, Borosilicat), den man einbrennt, um nunmehr ein Glanzmetallpräparat in irgend einem Dekorationsmuster aufzutragen, das man nun ebenfalls je nach der Art des Metalles in einem reduzierenden oder indifferenten Gasstrome einbrennt. Die Edelmetallschicht wird zum Schutze mit einem Lack überzogen, dann ätzt man durch Eintauchen der Platte in verdünnte Säure die aus Fluß (bzw. Lüster) bestehende Unterlage weg und hebt das erzeugte Blattmetall mit dem Lacküberzug ab. Nach dem Zus.-Pat. kann man die Ablösung der Edelmetallblätter von der Unterlage erleichtern, wenn man auf diese eine Goldlösung aufträgt, der man 1% Wolframlüster beisetzt; dann brennt man in einer langen, an beiden Enden offenen, im mittleren Teil erhitzten Muffel in der Weise ein, daß man die mit der Edelmetallwolframdecke bestrichene Platte mit einer vorher zu bestimmenden Geschwindigkeit die Muffel passieren läßt. Auf die so eingebrannte Goldschicht kommt nach dem Erkalten ein schützendes Kollodiumhäutchen (der Kollodiumlösung können Harze, Lacke, Firnisse u. dgl. zugesetzt sein) und man erhält nach Ablösen der Schicht in warmer Säure oder in warmem Wasser Goldhäutchen, die man nach diesem Verfahren 5—6 mal dünner oder 3—4 mal dicker herstellen kann, als nach dem früheren Blattgoldverfahren. **(D. R. P. 120 424.)**

Zur Herstellung von Farb- oder Bronzefolien trägt man die Schicht aus Bronzepulver oder Blattgold auf dünnes, mit 10 proz. Schwefelsäure vorbehandeltes Papier auf, erwärmt sodann das ganze und zerstört so den Folienträger, dessen Reste man dann abwäscht oder abbürstet. **(D. R. P. 280 922.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens wählt man als vorübergehenden Träger der Folie Pergamentpapier, das nachträglich durch bloße Erwärmung ohne vorausgehende Säurebehandlung geschwächt oder zerstört wird, wobei die Bronze und Farbstoffe sich nicht verändern und nicht oxydieren. **(D. R. P. 300 521.)**

406. Klebstoffhäutchen mit Metallauflage.

Nach **P. Weißkopf** kann man dünne Silberfolien dadurch herstellen, daß man Glasplatten in gut gereinigtem Zustande nach der Liebigschen Glasversilberungsmethode versilbert und die Platten nach dem Trocknen mit einer konzentrierten, mit etwas ätherischem Öl versetzten Kollodiumlösung übergießt, worauf sich nach 1—2 Tagen völligen Austrocknens die Silberhaut

samt dem Kollodiumhäutchen in kaltem Wasser leicht abziehen läßt. Durch Behandlung dieser Blätter mit Schwefelwasserstoffgas kann man ihnen regenbogenfarbig irisierenden Glanz verleihen. Bezüglich der technischen Ausführung des Verfahrens sei auf das Original verwiesen. **(D. Ind.-Ztg. 1868, 8.)**

Über das Färben dünner Metallblätter mittels sehr allmählich zur Einwirkung gelangenden Schwefelwasserstoffgases siehe **O. Reinsch, Dingl. Journ. 184, 369.**

Zur Herstellung von Bronzefolien für den Prägedruck überstäubt man eine auf einer Glasplatte ausgebreitete klebende Schicht aus Leim, Glycerin, Zinkweiß, Wasser und Albumin mit Bronzepulver, bürstet nach dem Trocknen das überschüssige Pulver ab und löst die Folie von der Glasplatte. **(D. R. P. 151 546.)**

Zur Herstellung von Bronzeblättern mischt man 40 g Borax in 500 ccm heißem Wasser gelöst, und 60 g Schellack, fügt nach dem Erkalten langsam Glycerin so lange zu, bis sich ein Niederschlag bildet, den man absetzen läßt. Die überstehende Flüssigkeit wird auf Glas-, Porzellanplatten und dgl. aufgetragen, wo sie eine klebrige Schicht bildet, auf die das Bronzepulver mittels Plüschwalzen, Sieben und dgl. aufgestreut wird. Nach dem Trocknen können die fertigen Blätter mit Messern oder Hobeln von der Unterlage abgelöst werden. **(D. R. P. 189 133.)**

Zur Herstellung wetterfester Metall- oder Farbfolien streut man das Metall- oder Farbpulver auf eine dünne noch feuchte Schicht eines das Pulver nicht angreifenden Lackes, entfernt den Überschuß des Pulvers und trägt dann abermals eine dünne Lackschicht auf. **(D. R. P. 223 031.)**

Bronze- und Farbfolien stellt man nach **D. R. P. 247 356** her durch Ausgießen eines dünn flüssigen Klebstoffes auf eine Glasplatte, worauf man nach dem Eintrocknen mit einer Harz oder Wachslösung, die Bronze- oder Farbpulver suspendiert enthält, gleichmäßig übergießt, abermals trocknen läßt und die fertige Folie von der Glasplatte abzieht. Das Aufgießen bewirkt gleichmäßigere Verteilung der Farbe auf der Unterlage auch dann, wenn große Flächen mit dem Häutchen bzw. der Bronze- oder Farbfolie versehen werden sollen, und man erhält ohne Materialverlust besser wie durch Pinselarbeit eine festhaftende Bronze- oder Farbschicht, deren Überschuß nicht durch Abbürsten entfernt zu werden braucht.

Als Träger für die Bronze- und Farbschicht wird nach **D. R. P. 250 409** ein Häutchen verwendet, das man erhält, wenn man Agar-Agar oder ähnliche Stoffe in Wasser aufweicht, bis zur Lösung kocht, mit Glycerin, Pfeifenerde u. dgl. versetzt, die Masse auf eine Glastafel ausgießt und erstarren läßt. Auf dieses Häutchen wird dann das Bronzepulver oder Blattmetall aufgetragen.

Zur Herstellung von echten oder unechten Blattmetallfolien für Prägezwecke trägt man auf das den Träger für das Blattmetall bildende Häutchen aus Klebstoff vor dessen vollständigem Trocknen echtes oder unechtes Blattmetall auf. **(D. R. P. 247 898.)**

Zur Herstellung von Metall- oder Farbfolien stäubt man eine das Metall- oder Farbpulver neben einem Bindemittel enthaltende Flüssigkeit auf ein Klebstoffhäutchen, das sich auf flüssigkeitsundurchlässiger Gewebe- oder Papierunterlage befindet, trocknet und bewirkt die Ablösung der Farbhaut durch völliges oder teilweises Auflösen des Klebstoffes von der Unterlage. In letzterem Falle erhält man eine Folie, die noch genügend Klebfähigkeit besitzt, um an dem Prägeobjekt zu haften, während die andere dem Prägstock zugekehrte Seite trocken ist. Man vermag so außerordentlich dünne und je nach der Arbeit mehrfarbige oder gemusterte Farbfolien herzustellen. **(D. R. P. 253 935.)**

Zur Herstellung von Metallfolien löst man nach **D. R. P. 192 079** Kollodiumwolle in Amylalkohol, verreibt die Lösung mit Bronzepulver und gießt die feine Suspension auf Wasser. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hebt man die glatte und dünne, genügend widerstandsfähige Metallfolie ab. Siehe auch **D. R. P. 173 932** und **Zusatz 191 671.**

Zur Herstellung von Blattgold und Blattmetall verfährt man nach **D. R. P. 234 339** folgendermaßen: 120 g pulverförmige Bronze (z. B. eine Legierung von edlen und unedlen Metallen) werden in 1 l eines Gemisches suspendiert, das man aus 3,7 g Ricinusöl und 26,5 g Nitrozellulose in 500 ccm Amylacetat, 450 ccm Benzin und 50 ccm Methylalkohol erhält. Man gießt das innig verrührte Gemenge auf einen Wasserspiegel und hebt das schwimmende Häutchen nach kurzer Zeit ab. Es läßt sich wie Blattgold oder Blattmetall verwenden.

Nach **D. R. P. 231 493** wird Blattmetall für Heißprägezwecke ersetzt durch ein dünnes, undurchlässiges Papier, z. B. Pergamynseidenpapier, das man einseitig mit Wachs bezieht, in dem das Metallpulver suspendiert ist; die Wachsschicht schützt das feinverteilte Metall auch vor Oxydation.

Zur Herstellung einer Blattmetallfolie für Prägedruck, die die Handhabung mit den Blattmetallen wesentlich vereinfacht, die Verwendung auch der kleinsten Blattmetallabfälle ermöglicht und das Arbeiten auch in zugigen Lokalen und bei Außenvergoldungen an Häusern gestattet, versieht man die Blattmetallfolie mit einer leichtablösbaren Deckfolie aus dünnem, spiegelblanken Material (Staniol, Aluminium, Cellit), die man sofort nach fertiggestellter Prägung, wobei infolge der Erwärmung das Adhärierungsmittel geschmolzen ist, von der Metall- oder eigentlichen Prägefolie abzieht. **(D. R. P. 283 746.)**

Cer, Thorium, Zirkon.

(Scandium, Beryllium).

407. Literatur und Allgemeines über seltene Erden. Monazitsandaufschließung.

Schilling, J., Das Vorkommen der seltenen Erden. München und Berlin 1904. — Böhm, R., Die Verwendung der seltenen Erden. Leipzig 1913.

Die Geschichte der Entdeckung der seltsamen Erden, und zwar der Ceritelemente, der Ytteritelemente, des Thoriums und Zirkoniums veröffentlicht **R. Böhm** in **Chem. Ind. 1906, 172** u. **189.**

Eine bis zur Mitte des Jahres 1915 reichende Bibliographie der Dissertationen über seltene Erden publiziert **C. R. Böhm** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 758** und **28, I, 356.**

Über die Verwendung der seltenen Erden berichtet derselbe Autor in **Chem. Ind. 36, 120, 153, 189.**

Über seltene Erden, besonders die bei der Thoriumfabrikation anfallenden Gemische, ihre Aufschließung und Reinigung siehe **Muthmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 966.**

Von den seltenen Erdmetallen gelangte einzig und allein das Cer zu größerer Bedeutung dadurch, daß Auer von Welsbach die Eigenschaft der Cerverbindungen erkannte, zusammen mit anderen Verbindungen, besonders des Thoriums, beim Glühen in der Bunsenflamme, ähnlich wie Kreidezylinder in der Flamme des Knallgasbrenners ein intensives Licht auszustrahlen. Die Cererde wurde 1804 von Klaproth aus einem schwedischen Mineral abgeschieden, gleichzeitig von Berzelius und Hiesinger erkannt und von Mosander, dem Schüler des ersteren, in einzelne Bestandteile (Lanthan und Didym) getrennt. Für die Gewinnung des Cers kommt jedoch nicht der Cerit, das wasserhaltige Silicat jener Ceriterde, sondern in erster Linie der Monazit (Orthophosphat der Ceriterde in Schwemmsanden Brasiliens) in Betracht. Die im Monazitsand enthaltene Cererde (etwa 60%) wird fast ausschließlich zur Herstellung von Cereisen und anderen pyrophoren Legierungen, z. B. des Kunheimmetalles, einer Legierung von Cer mit Magnesium und Aluminium, benützt.

Diese Sande enthalten außer den Metallen der Cergruppe auch noch Thorium und zahlreiche andere Elemente, die den radioaktiven Körpern ebenfalls nahe stehen, und zählen darum zu den technisch und wissenschaftlich bedeutungsvollsten Mineralkörpern. Eine Tonne Monazitsand mit 5% Thorerdegehalt ergibt etwa 2,5 mg Mesothorium im Werte von etwa 25 Pfd. Sterling. Die Welterzeugung von Monazitsandkonzentraten, die in Brasilien allein 1909 noch 6359 t betrug, sank allmählich bis zum Jahre 1915 auf 433 t und stieg erst 1917 wieder auf 1118 t.

Deutschl. Monazitsand 1/2 1914 E.: 10 352; A.: — dz.

Das Zirkonmetall leitet sich vom Mineral Zirkon ab, das ebenfalls in inniger Beziehung zu jenen Sanden steht und in seinen Verbindungen verwandten Zwecken dient.

Die sog. seltenen Erden kommen übrigens besonders als Silicate, Fluoride, Carbonate usw. in den verschiedensten Mineralien, die **R. Böhm** in **Chem. Ind. 1906, 320** tabellarisch, nach Fundorten, chemischer Zusammensetzung und physikalischen Daten zusammengestellt, so häufig vor, daß die Bezeichnungsweise nur noch historischen Wert besitzt.

Eine kurze Beschreibung über die Monazitsandgewinnung in Brasilien und deren Bewertung nach ihrem etwa 4—7% betragenden Thoriumdioxydgehalte findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 31.**

Eine zusammenfassende Besprechung des Vorkommens von Monazitsand und der wirtschaftlichen Verhältnisse des Handels mit dem Sand und mit den aus ihm gewonnenen Erzeugnissen von **S. J. Johnstone** findet sich in **Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 373.**

Über den Monazitsand, seine Gewinnung, die verschiedenen Sorten und die Zusammensetzung des Cerophosphates $PO_4(Ce, La, Di)_3$ in dem ein Teil des Cers durch andere Ceriterden vertreten ist, während die Thorerde nur eine sehr regelmäßige Beimengung des Sandes darstellt, jedoch nicht zu seinen integrierenden Bestandteilen gehört, siehe **R. Böhm, Chem. Ind. 1906, 2.**

Zur Anreicherung von Monazitsand verschmilzt man das kleingekörnte Material mit 400 bis 500° heißem Ätzalkali, wodurch dem Sand die gesamte Phosphorsäure entzogen wird und Titaneisen und Zirkon fast völlig unverändert bleiben. Diese Masse, die überdies nach dem Auslaugen die Oxyde der seltenen Erden, vor allem des Thors enthält (das dreibasisch phosphorsaure Alkali wird als Handelsnebenprodukt gewonnen), wird abermals aufgeschlossen, worauf man nach dem Auswaschen des Schmelzproduktes mit alkalischem Wasser jene Oxyde von den Titaneisen- und Zirkonkörnern abschlämmt und diesen Schlamm nun zu weiterer Konzentration des Thoroxydes mit wässeriger schwefliger Säure behandelt. Dabei gehen die Cerbasen fast völlig in Lösung, während sich das ganze Thoroxyd als Niederschlag absetzt und nach Entfernung der sauren Lauge auf reine Thorpräparate verarbeitet werden kann. **(D. R. P. 95 061.)**

Zum Aufschließen von Monazitsand zur Gewinnung der Erden als Hydroxyde in leichtverarbeitbarer Form kocht man den Monazit, statt mit Ätznatron zu schmelzen, mit wässeriger Natronlauge und erhält so zugleich als Nebenprodukt die Phosphorsäure als Natronsalz. **(D. R. P. 315 371.)**

Zur Aufschließung von Monazitsand und Glühstrumpfresten erhitzt man das Material im Gemenge mit 30—41% Koks auf elektrischem Wege zum Schmelzen und erhält so ein metallisch glänzendes Gemenge von Carbiden der betreffenden Metalle, die mit Säuren zersetzt unter Entwicklung von Wasserstoff bzw. niederen Kohlenwasserstoffen die betreffenden Metalle ergeben. Die saure Lösung wird nach den üblichen Methoden fraktioniert gefällt, wobei sich das Thorium zuerst ausscheidet. **(D. R. P. 129 416.)**

Zur Aufschließung des Monazitsandes oder anderer radioaktiver Phosphate und Silicate mischt man sie mit Magnesium, Calcium, Aluminium oder anderen metallischen Reduktionsmitteln, die beim Anzünden mit einer Zündkirsche ohne äußere Wärmezufuhr die Aufschließung des Sandes bewirken. Man erhält so leichtlösliche Phosphide oder Silicide der Erden oder insbesondere des Thoriums und hat zugleich den Vorteil, daß die größte Menge des Phosphors als Phosphorwasserstoff entweicht, was die Reindarstellung des Thoriums wesentlich erleichtert. **(D. R. P. 274 781.)**

Über die Trennung der die leichter löslichen Doppelsulfate bildenden seltenen Erden aus brasilianischem Monazitsand siehe **C. James** und **A. J. Grant,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 351.**

Die Elektrolyse von Lösungen seltener Erden besprechen **L. M. Dennis** und **P. A. van der Meulen** in **Z. f. anorg. Chem. 4, 342.**

Über die Aufarbeitung von Monazitsand siehe auch **A. P. 1 361 735.**

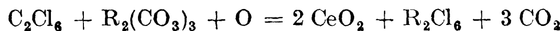
408. Cer und Cerverbindungen.

Cer = Ce = 140,25 ist ein eisenglänzendes, an der Luft allmählich gelb anlaufendes Metall vom Schmelzpunkt 625° und der Härte des Zinns. In der Flamme entzündet, verbrennt das Metall in Drahtform mit stärkerem Licht als Magnesium. Heißes Wasser wird durch Cermetall zerlegt, in verdünnten Säuren löst es sich leicht, mit Salpetersäure entsteht Cerdioxyd. Charakteristisch ist die Eigenschaft des Metalles, beim Ritzen oder beim Schlagen mit dem Stahl, Funken zu geben. Es liefert zwei Reihen von Abkömmlingen: Cero- und Ceriverbindungen CeX_3 und CeX_4, ferner sind Superoxydverbindungen bekannt.

Über die technische Extraktion von Thorium und Cer aus Monazitsand und die Aufarbeitung der erhaltenen Nebenprodukte (Oxalate der seltenen Erden) durch Calcination in einer Gasmuffel bei 750—800°, die Gewinnung des Cerchlorides und jene des metallischen Cers durch Elektrolyse des reinen wasserfreien Salzes in einer besonderen Zelle berichtet **A. Hirsch** in **Vers. Am. Elektrochem. Soc. Toronto, Sept. 1911.** Die Hauptdaten über die Eigenschaften des so gewonnenen, 2% Verunreinigungen (über 1% Eisen, Ceroxyd und -carbid) enthaltenden Cers finden sich in einem Referat über die umfangreiche Arbeit in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1352,** woselbst auch Eigenschaften und Herstellung einer großen Zahl von Legierungen des Cers mit den verschiedensten Metallen angegeben sind.

Nach einer Methode von **C. James** und **L. A. Pratt** gewinnt man Cer in reiner Form und getrennt von allen anderen seltenen Erden durch Oxydation des Cernitrats mit Kaliumbromat in schwach saurer oder neutraler Lösung. Die nähere Beschreibung des ebensowohl analytischen Zwecken dienenden, als auch in den Großbetrieb übertragbaren Verfahrens findet sich in **J. Am. Chem. Soc. 33, 1326.**

Zur Trennung des Cers von seinen Begleitern behandelt man die Chloridlösung des Gemenges nach der Gleichung



$$C_2Cl_6 + R_2(CO_3)_3 + O = 2\,CeO_2 + R_2Cl_6 + 3\,CO_2$$

mit dem Gemenge der Carbonate bei Gegenwart von Chlor, Permanganat oder einem anderen Oxydationsmittel, wobei besonders in der Wärme Cerdioxyd rein zur Abscheidung gelangt. **(D. R. P. 143 106.)**

Zur Gewinnung wasser- und oxychloridfreier Chloride der seltenen Erden, wie man sie zur Elektrolyse der seltenen Erdmetalle braucht, behandelt man das Gemisch von Oxychlorid und wasserfreiem Chlorid mit Alkohol, trennt die Lösung vom Rückstand und gewinnt aus ersterer durch Verdunsten des Alkohols bei evtl. Überleiten erhitzter trockener Luft die wasserfreien Chloride. Das Verfahren ist billiger als jenes, nach welchem man, wie es bis dahin geschah, das wasserhaltige Chlorid mit Salmiak erhitzte, wobei sich Wasser und Chlorammon verflüchtigten und wasserfreies oxychloridfreies Chlorid zurückblieb. **(D. R. P. 268 827.)**

Zur Herstellung von Verbindungen der Edelerdmetalle löst man beispielsweise 15,7 Tl. Edelerdchloride, bestehend zu gleichen Teilen aus Cer- bzw. Lanthan- und Didymchlorid, in 84,3 Tl. kochendem Wasser, fügt 7,5 Tl. Flußspat und 1—2 Tl. Salzsäure zu, wäscht, wenn nach 1 bis 2 Stunden die neuen Verbindungen ausgefallen sind und ihr gelöster Teil durch Aussalzen mitgewonnen wurde, den filtrierten Niederschlag aus und erhält so das Gemenge der Fluoride in 96% Ausbeute. Nach dem Zusatzpatent unterbricht man die Reaktion dann, wenn die Flüssigkeit sich zum erstenmal geklärt hat, da dann das Doppelfluorid aus den Edelerden und den zugesetzten Fällungsmitteln sich gebildet hat; arbeitet also z. B. in der Weise, daß man 11 Tl. in

Salzsäure oder Salpetersäure gelösten, mit Wasser auf 100 Tl. verdünnten Thorrückstand, mit 13 Tl. Flußspat 1/2 Stunde siedet und das körnige Produkt filtriert. Man erhält so fast die theoretische Ausbeute. Die der Klärung folgende Trübung ist ein Zeichen, daß die Doppelfluoride sich wieder zu zersetzen beginnen. Nach dem weiteren Zusatzpatent vollzieht man die Reaktion in Anwesenheit einer organischen Säure, verarbeitet also z. B. die Edelerden mit Flußspat und 5% des Reingehaltes an Edelerden Oxalsäure, wobei sich die Doppelfluoride in körniger Form ausscheiden und gut auswaschbar filtriert werden können. Schließlich kann man auch nach dem letzten Zusatzpatent dadurch, daß man nicht in wässeriger, sondern in der Lösung der Salze in ihrem Krystallwasser arbeitet, bei höherer Kochtemperatur und weiter evtl. unter höherem Druck arbeiten. Erhitzt man die Lösung weiter, so zersetzen sich die Doppelfluoride und man erhält einfache Fluoride der Edelerden, die jedoch körnig und nicht amorph sind, wie die Erzeugnisse des Hauptpatentes. **(D. R. P. 284 889, 286 018, 286 019** und **286 573.)**

Über das oxalsaure Cer als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ceritelemente siehe die Arbeit von **C. R. Böhm** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 372.**

Den wegen der großen Ähnlichkeit der Elemente und den Mangel an charakteristischen Merkmalen schwierigen und komplizierten Weg zur Darstellung reiner Cersalze beschreibt **A. C. Neiß** in **J. Am. Chem. Soc. 1909, 517.**

Die Elektrolyse des geschmolzenen Cerchlorids und die Reinigung des gewonnenen metallischen Cers durch Umschmelzen unter Kochsalz beschreibt **Thompson** in **Metallurg. Chem. Eng. 1917, 213.**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Cer und Ceritmetallen (Lanthan, Neodym, Praseodym) setzt man den krystallisierten Chloriden dieser Metalle, entsprechend der Formel $CeCl_3 + CaCl_2$, Calciumchlorid zu, entwässert das Salzgemisch, schmilzt es und elektrolysiert die Schmelze in bekannter Weise. Der Zusatz an Calciumchlorid verhindert beim Eindampfen, Calcinieren und Schmelzen der Salzmasse die Bildung von Oxyden, so daß die Salzschmelze, besonders wenn man ihr noch etwas Flußspat zusetzt, vorzügliche Leitfähigkeit zeigt. **(D. R. P. 172 529.)**

Zur Herstellung von Cer, Lanthan, Titan, Wolfram, Molybdän usw. in massivem Zustande bereitet man aus den Salzen dieser Metalle, die bei unmittelbarer Elektrolyse pulverförmig ausfallen, ein geschmolzenes Bad und zwar allein aus dem Salze des oder der elektropositiveren Metalle und fügt diesem Elektrolyten während der Elektrolyse allmählich z. B. reines Ceritsalz in entwässertem Zustande zu, arbeitet also bei Gewinnung von Cermetall z. B. in der Weise, daß man je 3 Tl. Bariumchlorid und Calciumfluorid und 8 Tl. Calciumchlorid elektrisch schmilzt und entsprechend der ausgeschiedenen Metallmenge trockenes Cersalz einführt. Ebenso kann man auch mit den anderen Metallen verfahren und kann auch Legierungen gewinnen, wenn man Gemenge dieser Salze einträgt. Die Produkte sind mechanisch bearbeitbar und lassen sich zu Drähten für Glühlampen verwenden. **(D. R. P. 263 301.)**

409. Thorium. Literatur, Allgemeines. Thorerdegewinnung und -abtrennung.

Beiträge zur Chemie und Technik des Thors und der seltenen Erden liefert **F. Wirth** in **Z. f. anorg. Chem. 76, 174.**

Über Reindarstellung der Thorerde aus dem Monazitsand mittels Unterphosphorsäure siehe **F. Wirth, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, I, 1678.**

Eine ausführliche Arbeit über Entdeckung, Geschichte, Vorkommen und Untersuchung der Thorerde bzw. des Thoriums mit umfassenden Literaturangaben veröffentlicht **J. Schilling** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 868** und **921.**

Über die seltenen Erden mit besonderer Berücksichtigung der Thoriumindustrie, besonders die historische Entwicklung dieses Zweiges der chemischen Technologie, berichtet **R. Böhm** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1203.**

Thorium = Th = 232,4 wurde 1829 von Berzelius im Thorit bzw. Orangit aufgefunden (Bergemann), zwei Mineralien, die auch weiterhin wegen ihres Gehaltes von 50 bzw. 70% ThO_2 das Ausgangsprodukt für die Gewinnung der Thorerde bildeten, bis man im Monazit (im wesentlichen ein Orthophosphat der Ceriterden) ein zwar ärmeres (1—20% ThO_2), jedoch in großen Mengen vorkommendes Mineral auffand, das heute noch den großen Bedarf der Gasglühlichtindustrie an Cer- und Thorverbindungen deckt (siehe **[407]**). Die Monazitsande, die durch mechanische und magnetische Prozesse am Fundort (Brasilien, Karolina, Australien, Ural) angereichert zu uns gelangen, enthalten etwa 70% Monazit [Cer-Lanthanphosphat $(CeLa)PO_4$] und nicht unter 4—5% ThO_2, neben 50—60% Ceriterden und 20—30% Phosphorsäure.

Die Thorsalze dienen fast ausschließlich der Gasglühlichtindustrie, Thoriumsulfat überdies als Katalysator für die Schwefelsäureanhydridsynthese, das Thoroxyd war ein Hauptbestandteil des Heizkörpers der Nernstglühlampen, das metallische Thor wurde als Glühfaden für Metalldrahtlampen und als Reduktionsanteil für metallurgische Prozesse angewandt.

Das am besten aus wasserfreiem Thoriumchlorid mit Natrium bei strengstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gewonnene Metall, das stets noch mindestens 3% Oxyd enthält, ist ein dunkelgraues glänzendes Pulver vom spez. Gewicht 11,1 und dem Schmelzpunkt 1450°, das unter intensiver Feuererscheinung verbrennt und bei hoher Temperatur mit Wasserstoff oder Stickstoff Hydride bzw. Nitride liefert.

Das Thorium bildet als elektropositives Glied der Reihe Ti, Zr, Ce, Th und dementsprechend als Element mit den geringsten basischen Eigenschaften nur Verbindungen vom Typus ThX_4, und sein Oxyd hat kaum mehr sauere Eigenschaften. Mit den seltenen Erdmetallen, zu denen man das Thor zählt, verbindet es die Eigenschaft der Bildung komplexer Doppelnitrate von Art der Verbindung $Me_2Th(NO_3)_6$, sein Vorkommen und die Existenz schwer löslicher Oxalate, Phosphate und Fluoride. Das Thorium ist radioaktiv und bildet durch langsamen Zerfall eine Reihe anderer aktiver Stoffe (siehe [320]), die im Präparat verbleiben und es verunreinigen. Das wichtigste Zerfallsprodukt von hoher Langlebigkeit ist das Mesothorium I, ein mit dem Radium identisches Erdalkalimetall.

Ein Verfahren zur Trennung der Thorerde von den übrigen seltenen Erden, besonders von Lanthanoxyd und vom Zirkon, mittels wässeriger Oxalsäurelösung ist in **D. R. P. 97 689** beschrieben.

Zur Gewinnung der Thorerde kann man den Monazitsand auch mit konzentrierter Schwefelsäure aufschließen, die stark verdünnte Masse filtrieren, im Filtrat die seltenen Erden als Oxalate fällen und diese in eisernen Tiegeln zur Rotglut erhitzen. Das dunkelbraune Produkt wird mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne gedampft, der Rückstand vorsichtig, bis die Masse weiß ist, erhitzt, worauf man mit kaltem Wasser aufnimmt, die nunmehr gelösten Cererden abfiltriert, den Rückstand, der nach dem Waschen etwa 50% Thorerde enthält, mit konzentrierter Salzsäure erhitzt und mit Wasser verdünnt, worauf die Oxalate gefällt und durch Umkrystallisation aus konzentrierter Salzsäure von den geringen anhaftenden Mengen der Cererde befreit werden. **(D. R. P. 93 940.)**

Bei der Trennung des Thoriums von anderen seltenen Erden setzt man (zur Abstumpfung des Schwefelsäureüberschusses) z. B. 500 l der 8,5 kg ThO_2 enthaltenden, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzten Lösung eines Monazitsandaufschlusses zunächst 16 kg Magnesia zu, ohne jedoch die Phosphate mit auszufällen, und läßt sodann in diese kalte Lösung unter kräftigem Rühren die kochende Lösung von 7,6 kg Sebacinsäure in 300 l Wasser einfließen. Man filtriert heiß, wäscht mit kochendem Wasser, schließt den das Thorsebacinat enthaltenden Rückstand mit Schwefelsäure auf und fällt mit Oxalsäure. Man erhält 31,5 kg eines Gemenges luftfeuchter Oxalate und ausgeschiedener Sebacinsäure, dem man die wiederverwendbare Sebacinsäure entzieht. Die Ausbeute an reinem Thoroxyd beträgt 92,95%. **(D. R. P. 266 459.)**

Zur Gewinnung von Thorerde aus Monazitsand, der 29% Phosphate, 31% Ce_2O_3, 31% Di_2O_3, 1,50% Silicate und 6,5% ThO_2 enthält, verschmilzt man den Sand nach **Ch. Baskerville** mit Soda, laugt die Phosphate aus, löst den Rückstand in Säuren und trennt dann die Erden oder führt sie nach einem anderen Verfahren in unlösliche Oxalate über oder arbeitet nach einem elektrischen Prozeß, bei dem man ein Gemenge von 1 Tl. Sand, 1,1 Tl. Petroleumkoks, 0,8 Tl. Kalk und 0,15 Tl. Flußspat anderthalb Stunden mit 35 Volt und 125 Ampère erhitzt, solange Phosphor entweicht, die abgekühlte Masse langsam an der Luft oder schnell durch Eintauchen in Wasser zersetzt (in letzterem Falle Acetylen als Nebenprodukt), das feine Pulver durch Waschen vom Ätzkalk befreit, den Rückstand mit Salzsäure behandelt und das Thor aus der Lösung durch Natriumthiosulfat fällt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 495.)**

Zur Abscheidung und Trennung des Thoriums von anderen seltenen Erden setzt man der stark salzsauren Lösung der seltenen Erden Unterphosphorsäure oder ihre leichtlöslichen Salze zu. Das unterphosphorsaure Thorium fällt aus und wird wie üblich weiter verarbeitet, während die anderen seltenen Erden in der Aufschlußlösung z. B. des Monazitsandes in Lösung bleiben. Gegenüber der bekannten Methode mittels Phosphorsäure ist die vorliegende einfacher und billiger. **(D. R. P. 268 866.)**

Zur Abscheidung und Trennung des Thoriums von anderen seltenen Erden fällt man die Lösung der Phosphate der seltenen Erden in verdünnten Säuren mit Pyrophosphorsäure und gewinnt Thoriumpyrophosphat, das bei geeigneter Wahl der Konzentration in verdünnten Säuren sehr wenig löslich ist. (Zum Unterschied vom unterphosphorsaurem Thorium des **D. R. P. 268 866.)** Man gewinnt so in einer einzelnen Operation sehr reines Pyrophosphat und aus ihm in einfacher Weise reines Thorium. **(D. R. P. 286 087.)**

Nach **A. P. 1 407 441** scheidet man das Thorium aus seinen Gemischen mit anderen seltenen Erden in saurer Lösung durch eine wässerige Lösung von Natriummetaphosphat aus.

410. Thoriummetall, -salze, -hydrat (kolloidales).

Zur Herstellung von Thoriummetall erhitzt man Thoriumstickstoff (Thoriumnitrid, erhalten durch Einwirkung von Ammoniakgas auf rotglühendes Thorium unter Luftabschluß) auf 1800—2000°, wobei man am zweckmäßigsten das Thoriumnitrid mit Kohle umgibt, bis zur vollzogenen Abspaltung des Stickstoffes. **(D. R. P. 133 958.)**

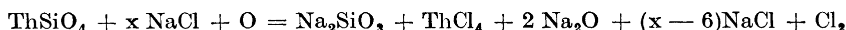
Zur Gewinnung von Thoriummetall oder zum Überziehen von Körpern, z. B. aus Kohle, mit metallischem Thorium in festhaftender Form, verdampft man flüchtige, organische Thoriumverbindungen, z. B. Thoriumacetylacetonat zusammen mit Natrium- oder Kaliummetall in einer indifferenten Atmosphäre, wobei sich das Thorium in reiner metallischer Form abscheidet und der organische Rest mit dem Natrium in Verbindung tritt. **(D. R. P. 133 959.)**

Zur Herstellung von metallisch reinem Thorium oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle legiert man das verunreinigte Metall mit einem anderen, das die Verunreinigungen auf-

nimmt, und entfernt es dann mittels eines Lösungsmittels. Dieses reinigende Zusatzmetall wird am besten in Gestalt einer reduzierbaren Metallverbindung zugesetzt, wobei man zur Beschleunigung der Reaktion noch Natrium zufügt und das Gemenge gemeinsam reduziert. **(D. R. P. 146 503.)**

Über die Reduktion des aus Thoriumoxyd und Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Thoriumchlorides mit Natrium, die Formierung des klumpig verfilzten Metalles durch Einstampfen in einen Kupferhohlstab, Auswalzen des Stabes und Entfernung des Kupfers mittels verdünnter Salpetersäure, ferner über die Eigenschaften des Metalles und das sog. Muriaticum siehe **W. v. Bolton** und **R. J. Meyer** in **Z. f. Elektrochem. 1908, 768** bzw. **809.**

Zur Reduktion von Thorit erhitzt man das zerkleinerte Erz mit einem großen Überschuß von Kochsalz in einem Drehofen auf eine Temperatur nicht über 700° und erhält so nach der Gleichung



$$ThSiO_4 + x\,NaCl + O = Na_2SiO_3 + ThCl_4 + 2\,Na_2O + (x - 6)NaCl + Cl_2$$

ein flüchtiges lösliches Chlorid oder Doppelchlorid von Natrium und Thorium, das man kondensiert, während der Rückstand heiß in Wasser gestürzt zerfällt und die nicht flüchtige Thoriumverbindung als Lösung erhalten wird, aus der man das Thor als Oxyd oder in metallischem Zustande ausscheidet. **(A. P. 912 485.)**

Bei der Herstellung von Thorium nach **Moissan** und **Hönigschmidt** durch Elektrolyse eines Gemenges von $ThCl_4$ und KCl arbeitet man nach **H. v. Wartenberg** statt in Porzellantiegeln besser in Graphittiegeln und erhält so ein Metall, das neben geringen Verunreinigungen (namentlich 0,15% Kohlenstoff) aus 88,2% Thorium und 11,6% Thordioxyd besteht. Dieses unreine Thor schmilzt bei 1690°. **(Z. f. Elektrochem. 1909, 866.)**

Beiträge zur Theorie der Fabrikation von Thoriumsalzen liefern **I. Koppel** und **H. Holtkamp** in **Z. f. anorg. Chem. 67, 266.**

Die Gewinnung von Thoriumnitrat aus der durch Auslaugen des mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Monazitsandes erhaltenen Rohlauge ist in **D. R. P. 90 652** beschrieben.

Ein von den übrigen seltenen Erden freies, zur Herstellung von Glühstrümpfen geeignetes Thorpräparat erhält man als goldgelbes, krystallinisches Produkt (Thorchromat) durch fraktionierte Fällung einer neutralen wässerigen Lösung von Salzen seltener Erden mit Chromatlösung. **(D. R. P. 120 013.)**

Zur Darstellung von Thoriumsulfid leitet man Schwefelkohlenstoff allein oder im Gemenge mit Schwefelwasserstoff über erhitztes Thoriumoxyd und erhält so, im Gegensatz zu anderen Methoden, ein kohlenstofffreies Produkt, das sich zur Darstellung von chemisch reinem Thorium eignet. **(D. R. P. 187 546.)**

Zur Gewinnung von Thoriumsulfid behandelt man auf unterhalb der Sublimationstemperatur erhitzte Thoriumhalogenverbindungen im Gemenge mit indifferenten leicht entfernbaren Stoffen mit trockenem, luftfreiem Schwefelwasserstoffgas. **(D. R. P. 201 894.)**

Zur Herstellung von reinem Thornitrat für Gasglühlichtkörper behandelt man die Rohsalze mit Äthylschwefelsäure oder anderen organischen Schwefelsäureverbindungen und führt das krystallisierte reine Thoralkylsulfat in üblicher Weise in Thornitrat über. Die Trennung der schwerlöslichen Thoralkylverbindungen von den leichtlöslichen Nichtthorverbindungen führt zu einem reinen, für die Glühlichtindustrie besonders verwendbaren Produkt. **(D. R. P. 233 023.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Thorhydrat setzt man einem Thorsalz so lange Ammoniak bzw. Alkali zu, als noch Thorsalz in Lösung geht, wäscht den Rückstand aus und erwärmt das Hydrat in feuchtem Zustande im Wasserbade auf etwa 70°, bei welcher Temperatur die opalescierende Lösung des Thorhydratsoles entsteht, die man beliebig konzentrieren kann, und aus der man bei völligem Eintrocknen das Kolloid als hornartige Masse gewinnt. **(D. R. P. 228 203.)**

411. Zirkon und Zirkonoxyd, Allgemeines, Verwendung.

Das Zirkon = Zr = 90,6 kommt in der Natur als Silicat $ZrSiO_4$ (Zirkon) und als Oxyd (Zirkonerde) vor, letzteres besonders in Brasilien in häufig schön krystallisierter Form. Die Krystalle finden als orangegelbe bis rote, allerdings am Lichte ausbleibende Schmucksteine (Hyacinth) Verwendung. Das unreine Metall, aus dem 1789 von Klaproth abgeschiedenen ZrO_2 dargestellt, hatte schon Berzelius in den Händen, die Reindarstellung ist erst in neuerer Zeit (Weiß und Neumann) gelungen, und zwar durch Schmelzen von Zirkonmetallelektrodenstiften (aus käuflichem Produkt) im Flammbogen in einer Wasserstoffatmosphäre von 10 mm Quecksilbersäule. Das Metall glänzt, zeigt Anlauffarben, hat die Härte (Mohs) 7—8, die Dichte 6,4 und ist durch seine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren mit Ausnahme von Königswasser und Flußsäure ausgezeichnet. An der Luft verbrennt es, je nachdem, ob es krystallinisch oder amorph vorliegt, bei Weiß- bzw. schon unter Rotglut zu Oxyden. Zirkon tritt nur vierwertig auf und gleicht in seinen Verbindungen dem Titan und Thorium.

Außer zur Herstellung von feuerfesten Waren dient das Zirkonoxyd auch als Ersatz für die Calciumoxydzylinder beim Drummondschen Kalklicht und ferner besonders bei dem zur

Automobilbeleuchtung benützten Blériotschen Licht. Dieses Material zeichnet sich durch besonders schlechte Wärmeleitfähigkeit aus, ist sehr widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Schmelzflüssen und Schlacken und kann wie Quarz schroffen Temperaturwechsel ertragen, ohne jedoch wie dieser zur Entglasung zu neigen. Natürlicher Zirkit ist überdies in gebranntem Zustande ein vorzügliches, feuerfestes Ofenfutter. **(Eng. Min. Journ. 1918, 330.)** So spart man beispielsweise bei zirkongefütterten Siemens-Martinstahlöfen gegenüber der gewöhnlichen feuerfesten Auskleidung 50% der Unterhaltungskosten. Verarbeitet wird das Zirkonoxyd in der Weise, daß man zur Bereitung von Steinen, Muffeln und Tiegeln eine Mischung von 75% (100-Maschensieb) fein gemahlener Zirkonerde mit 23% desselben Materiales von 10-Maschenfeinheit, 10,2% Kalk und 3% Wasserglaslösung von 38° Bé als Teig in Formen preßt, vorsichtig trocknet und die Ziegel bei mindestens 1400° brennt. Zur Herstellung eines Zirkonüberzuges überstreicht man Schamotte mit einem Gemenge von Zirkonerde, Wasserglas oder Teer und brennt diesen Überzug ein. **(H. C. Meyer,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 205.)** Vgl. **[556].**

Weitere Anwendung findet die Zirkonerde zur Herstellung von Laboratoriumsgefäßen, die, wie die Quarztiegel, hohe Erhitzung und folgend schnelles Abkühlen vertragen, als Zusatz zum Quarzglas, um dessen Entglasung zu verhindern, als Emailtrübungsmittel, in Form des Carbides zum Schneiden des Glases und als Schleifmittel. Immerhin wäre die Auffindung weiterer Verwendungsmöglichkeiten erwünscht, da die Zirkonerde bei der Gasglühlichtindustrie in großen Mengen als Nebenprodukt abfällt. Vgl. **R. E. Kirchner** in **Chem.-Ztg. 1922, 380.**

Über die Verwendung der Zirkonerde, die noch bei Temperaturen von 2000° der beste bekannte Isolator für den elektrischen Strom ist, als feuerfestes Material siehe **C. R. Böhm, Chem. Ind. 1913, 239.** Vgl. auch **A. Spengel, Tonind.-Ztg. 1917, 175.**

Über die Schwerschmelzbarkeit der Zirkonerde und ihre Verwendung für sich allein und in Gemischen zur Herstellung von Tiegeln siehe **H. C. Meyer, Metallurg. Chem. Eng. 13, 263.**

Eine ausführliche Zusammenstellung der bereits gegebenen und noch möglichen Verwendungsarten für Zirkonerde bringt mit sorgfältigen Literaturangaben **C. R. Böhm, Chem.-Ztg. 35, 1261.**

412. Zirkonmetall, -legierungen, -oxyd und -verbindungen.

Zur Herstellung von reinem, fast 100proz. Zirkonmetall bereitet man aus brasilianischer Zirkonerde zunächst sehr reines Kaliumzirkonfluorid, das man bei sehr hoher Temperatur unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff in sog. krystallisiertes Zirkonium, das ist eine Legierung des Metalles mit Aluminium, verwandelt, worauf man diese Legierung im elektrischen Flammbogenofen in einer Stickstoffatmosphäre schmilzt. Man erhält das Metall so als weißes, messing- bis tombakfarbige Anlauffarben zeigendes, sehr sprödes Produkt, das sich durch leichten Schlag zertrümmern läßt, wobei ein blitzartiges Aufleuchten erfolgt. Das Metall hat die Härte 7—8 und ein spez. Gewicht von 6,4, verbrennt an der Luft und in Sauerstoff nur unvollständig, bildet mit Chlor flüchtiges Zirkontetrachlorid, mit Wasserstoff bei Rotglut Zirkonwasserstoff und löst sich leicht in Flußsäure oder in schmelzendem Natriumbisulfat. **(L. Weiß** und **E. Neumann, Z. f. anorg. Chem. 1909, 248.)**

Zur Reduktion leichtoxydierender Metalle, besonders der IV. Gruppe des periodischen Systems, in einer inerten Atmosphäre vermischt man die umzusetzenden Stoffe, also Verbindungen von Zirkon, Thor, Cer, Titan, Vanadin mit 5—10% Trioxymethylen und erhitzt zur Reduktion mit metallischem Calcium. Das Formaldehydderivat zerfällt über 500° in Kohlenoxyd und Wasserstoff, und es bildet sich so eine reduzierende Atmosphäre, die die Luft verdrängt, so daß beim Arbeiten im geschlossenen Gefäß der Druck beliebig regelbar ist. Zu völligem Luftabschluß kann man dem Umsetzungsgemisch überdies Ammoniumacetat oder Kohlenwasserstoffe zusetzen und erhält so unter der Voraussetzung, daß die Zersetzungsprodukte der Zusatzstoffe nicht auf die in Umsetzung begriffenen Verbindungen einwirken, in einfacher Apparatur sauerstofffreie Metalle von guter Ausbeute bei geringem Verbrauch an metallischem Calcium. **(D. R. P. 273 218.)**

Zur Gewinnung von Zirkonmetall reduziert man das Erz oder Oxyd im elektrischen Ofen mit Kohle unter erhöhtem Druck, um das Entweichen von Zirkonnebeln zu verhindern. **(D. R. P. 324 945.)**

Zur Herstellung eines sehr hoch schmelzenden, dem Zirkonmetall ähnlichen Produktes, das als Platinersatz dienen kann, verschmilzt man kohlenstoffreiches Eisen mit bis zur völligen Sättigung zugefügter Zirkonverbindung und löst das metallische Lösungsmittel durch Säuren heraus oder verbrennt es. **(D. R. P. 288 969.)**

Eine gut gießbare Zirkon-Nickellegierung, die je nach der Zusammensetzung eine Härte von 250—500° Br. besitzt und schon bei 1150° schmilzt, ist als Schnelldrehlegierung Copperit bekannt.

Zur Herstellung von Zirkoncarbid erhitzt man ein Gemenge von 1 Tl. rohem oder gereinigtem Zirkondioxyd mit 0,3 Tl. Kohle in einem Graphittiegel bis zur Beendigung der lebhaften Gasentwicklung auf 1900° und beendet die Reaktion bei 2100°. Ebenso verfährt man bei Herstellung von Titancarbid aus 1 Tl. Rutil und 0,45 Tl. Kohle mit einer Anfangstemperatur von 1300° **(D. R. P. 286 054.)**

Zur Gewinnung von Zirkonsilicid, Zirkonsalzen und Zirkonoxyd erhitzt man Zirkonsilicat im Gemenge mit Kohle auf Weißglut, trägt das so erhaltene Zirkonsilicid in verdünnte Mineralsäure ein und verwandelt die gewonnenen Zirkonsalze durch Glühen in Zirkonoxyd, das, wenn die Glühtemperatur nicht zu hoch war, noch basische Salze enthält, so daß es zur Herstellung von Zirkonemaillen sehr geeignet ist. **(D. R. P. 285 981.)**

Über die Eigenschaften des eisenfreien natürlichen Zirkonoxydes, das als wohlfeiles Ausgangsmaterial das Zirkonsilicat als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Zirkonpräparaten verdrängt hat, seit die Aufbereitungsmethoden der Zirkonerde einfach gestaltet wurden, siehe **E. Wedekind, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2270.**

Zur Herstellung von Zirkonoxyd erhitzt man 20 Tl. des Mineralpulvers mit 12 Tl. reinem Kalk und 7 Tl. Kohlepulver in einem Kohletiegel im elektrischen Strom von 1000 Amp. und 50 Volt etwa 7 Minuten, bringt den zuerst mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure behandelten Tiegelinhalt zur Lösung des entstandenen Zirkoncarbides in lauwarmes Königswasser, entfernt aus der filtrierten und eingedampften Lösung das Eisen direkt bzw. nach Zusatz von konzentrierter Weinsäurelösung und überschüssigem Ammoniak mit Schwefelammonium, dekantiert den schwarzen Niederschlag und behandelt ihn in wässeriger Suspension mit Schwefeldioxyd, wobei sich das Schwefeleisen löst und Zirkonerdehydrat zurückbleibt. Man fällt das mit Salzsäure angesäuerte Schwefeleisenfiltrat mit Wasserstoffsuperoxyd und calciniert den Niederschlag. Über die Umwandlung des Zirkoncarbids in sublimierbares Chlorid (Chlorgasstrom) siehe **E. Wedekind, Z. f. anorg. Chem. 33, 81.**

Zur Herstellung von weißem, eisenfreiem Zirkonoxyd erhitzt man eine 9proz. salzsaure Zirkonhydroxydlösung, die 5% Eisen- und Erdalkalichlorid enthält, unter Druck 5 Stunden auf 200°. Das ausgeschiedene gut filtrierbare Zirkonhydroxyd wird abgeschleudert und mit sehr verdünnter heißer Salzsäure gewaschen. Im Filtrate finden sich neben den unzersetzten beigegebenen Chloriden nur kleine Mengen von Zirkonsalzen. **(D. R. P. 262 009.)**

Zur Gewinnung von reinem Zirkondioxyd oder reinen Zirkonpräparaten schließt man natürliche Zirkonerde mit überschüssigem Kalk und der zu seiner Reduktion unzureichenden Menge Kohle auf, nimmt die Masse mit Salzsäure auf, entfernt das Kieselsäuregel und reinigt das in Lösung befindliche Zirkonoxychlorid. Nach anderen Ausführungsformen des Verfahrens ersetzt man Kohle und Kalk durch Calciumcarbid oder bewirkt den Aufschluß unter Zusatz von Alkali-, Erdalkali- oder Erdhalogeniden. **(D. R. P. 290 878.)**

Zur Herstellung von eisenfreiem Zirkonoxyd in pulvriger, fein verteilter, besonders für Emaillierzwecke geeigneter Form, kocht man eine Lösung von Zirkonoxyd in Salzsäure mit Schwefelsäure im ungefähren Verhältnis von $7\,ZrO_2 : 4\,H_2SO_4$ und gelangt so, ohne Anwendung von Druck, zu einem krystallinischen Niederschlag des eisenfreien, basischen Zirkonsulfates von der Zusammensetzung $7\,ZrO_2$, $3\,SO_3$, $14\,H_2O$; die Lösung wird in der Kälte mit Ammoniak oder fixen Alkalien gefällt. Zur Gewinnung des Zirkonoxydes schließt man das Erz mit Soda auf, extrahiert mit Wasser, versetzt den Rückstand mit Salzsäure, scheidet die Kieselsäure ab, reduziert das vorhandene Eisenchlorid und kocht dann nach obigen Angaben mit Schwefelsäure. **(D. R. P. 285 344.)** Nach dem Zusatzpatent kocht man die salzsaure Zirkonlösung mit Schwefelsäure (im Verhältnis $3\,ZrO_2 : 2\,H_2SO_4$) nicht, sondern läßt das Gemenge nur bei gewöhnlicher Temperatur oder bei etwa 40° stehen und erhält so, zum Unterschied vom Hauptpatent, nicht nur eisen-, sondern auch titanfreies Zirkonoxyd in einem Reaktionsverlauf, der dem von **Hauser** in **Ber. 37, 2024** angegebenen entspricht. **(D. R. P. 295 246.)**

Zur Herstellung von basischem Zirkonsulfat leitet man über das erhitzte Erz Chlorgas, fängt das entweichende Zirkonchlorid in Wasser auf und fällt aus der wässerigen Lösung mittels Schwefelsäure das Salz aus. **(A. P. 1 376 161.)**

413. Scandium und Beryllium.

Das Scandium = Sc = 44,1 entspricht dem von Mendelejeff vorausgesagten Element Ekabor und dient wie die anderen seltenen Erden in Form seiner Verbindungen als Beizmittel, zum Färben und Entfärben von Glasflüssen und keramischen Glasuren. Es steht dem Beryllium nahe und bildet nur farblose Verbindungen vom Typus MeX_3.

Das geeignetste Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Scandiums bilden Fabrikationsabfälle der technischen Wolframabscheidung aus dem Wolframit. Man schließt dieses abfallende Gemenge von Schwermetalloxyden mit Soda auf, fällt mit Kieselfluorwasserstoffsäure die Fluoride der seltenen Erden und isoliert aus dem Niederschlag das Scandium mit Natriumthiosulfat. 330 Tl. des Oxydgemisches liefern 1 Tl. Scandiumoxyd. **(J. R. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 134 u. 2072.)**

Zur Herstellung von Scandium schlägt man aus der Lösung der Wolframitschmelzrückstände in roher Salzsäure mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung die Oxalate der seltenen Erden, gemischt mit jenen des Mangans, Calciums und Eisens, nieder, wäscht den Niederschlag, glüht, löst das schwarze Oxydgemenge in Salzsäure, neutralisiert mit Ammoniak und versetzt in Bleischalen mit Flußsäure. Die erwärmte, farblos gewordene Lösung gibt so einen Fluoridniederschlag, der mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt wird, worauf man die löslichen Sulfate mit Wasser extrahiert und aus der kalkfreien Lösung mit überschüssiger Oxalsäure das Rohscandium ausfällt. Aus 100 kg der Wolframitrückstände erhält man so 300—400 g 90—95proz.

Scandiumoxyd. **(D. R. P. 202 523.)** Nach dem Zusatzpatent löst man die aus 100 Tl. Wolframit durch Aufschließen mit Soda und Auslaugen der Schmelze erhaltenen Oxydrückstände in 250 Tl. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,16, siedet die schwachsaure filtrierte Lösung nach Zusatz von 3,2 Tl. wässeriger Kieselfluorwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,06 mit dem oben verbliebenen Rückstand, der aus den Silicofluoriden des Scandiums und der begleitenden seltenen Erden besteht, und dampft bei mäßiger Temperatur ein. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, worauf man filtriert, den Niederschlag wäscht, ihn mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und nach Verflüchtigung der Kieselsäure als Siliciumfluorid, die Rohsulfatlösung zur Ausfällung des rohen Scandiumoxalates mit Oxalsäure behandelt. **(D. R. P. 208 355.)**

Zur Abscheidung von Scandium aus seinen Gemischen mit anderen seltenen Erden fällt man die Lösungen der Elemente oder Gemische bei Gegenwart überschüssiger Säure mit Unterphosphorsäure oder deren Salzen. Es wird so von den dreiwertigen Erden das Scandium allein als unlösliche Verbindung niedergeschlagen. **(D. R. P. 282 657.)** Nach dem Zusatzpatent fällt man aus den sauren Extrakten der scandiumführenden Erze das Scandium zugleich mit einem Teil der übrigen seltenen Erden durch Pyro- oder Metaphosphorsäure oder deren Salze oder Gemische aus. Zur Aufarbeitung der Niederschläge löst man entweder Scandium und seltene Erden mit konzentrierter Schwefelsäure und fällt sie aus der phosphorsäurehaltigen Lösung mit Ammoniak aus oder man digeriert den Niederschlag wiederholt mit Alkali und löst so die Natriumphosphate, während Scandium und die seltenen Erden als Hydrate zurückbleiben. Diese werden dann wie üblich getrennt und aufgearbeitet. **(D. R. P. 292 257.)**

Das Beryllium = Be = 9,1 als Element zuerst von **Wöhler** 1828 dargestellt. In kompakter Form wurde es jedoch nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1921, 537** erstmalig von **Prätorius** und **O. Pries** erhalten. Über die Einzelheiten des schmelzelektrolytischen Verfahrens sollen erst später Mitteilungen gemacht werden.

Das Beryllium bildet wie das Aluminium ein silberweißes, schmied- und walzbares Metall vom spez. Gewicht 1,85, das unter 1000° schmilzt, in Pulverform mit heller Feuererscheinung verbrennt und von verdünnten Säuren und Alkalien gelöst wird. Auch in seinen vorwiegend zweiwertigen Verbindungen gleicht es den Leichtmetallen und wird deshalb und wegen der ähnlichen Verwendungsarten hier als Übergang zum Aluminium eingereiht.

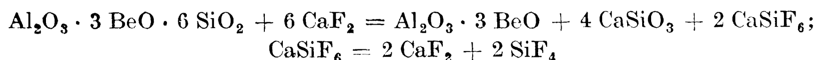
Über das Beryllium, die für seine Gewinnung in Betracht kommenden Mineralien und deren Fundstätten, die Herstellung des Metalles und seines Oxydes und deren Eigenschaften siehe **J. S. Negru, Chem. Metallurg. Eng. 21, 353.**

Zur Trennung der Beryllerde von Tonerde und evtl. Eisen versetzt man das Gemenge, das z. B. 20 Tl. Tonerde, 10 Tl. Beryllerde und 4 Tl. Eisen enthält, mit 100 Vol.-Tl. zehnfach normaler Natronlauge, filtriert vom ungelösten Eisenhydroxyd, leitet so lange Kohlensäure in das Filtrat, bis alles Natron in Bicarbonat umgewandelt ist, und filtriert die in Lösung gegangene Beryllerde von den ungelösten anderen Bestandteilen. Durch Erhitzen, Verdünnen oder Fällen mit Alkali wird sie in fester Form abgeschieden. **(D. R. P. 175 452.)**

Um Berylliumhydroxyd in Alkali und Säure schwer- oder unlöslich zu machen, erhitzt man es in Wasser, Dampf oder wässerigen alkalischen Lösungen, deren Bestandteile das Hydroxyd nicht oder nur wenig lösen. Man kann so die Beryllerde von den Hydroxyden der Tonerde und des Eisens trennen. **(D. R. P. 165 488.)**

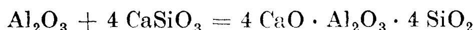
Zur Darstellung von Beryllium als basisches Carbonat verschmilzt man das Beryllpulver mit der doppelten Menge trockener Pottasche, während drei Stunden, oder mit der sechsfachen Menge Ammoniumfluorid während 12—20 Stunden, dampft in ersterem Falle die angesäuerte Schmelze bis zur Entfernung des Säurenüberschusses ein, verdünnt, filtriert von der ungelösten Kieselsäure, konzentriert zur Abscheidung des größten Teiles des Aluminiums und Kalialauns, gießt die Lauge, die neben wenig Aluminium, Berylliumsulfat und Eisensulfat enthält, in eine gesättigte Lösung von Ammoniumcarbonat, filtriert nach mehreren Tagen vom Eisen und Aluminium und behandelt schließlich die Lösung mit überhitztem Dampf. Nach einer zweiten Aufschlußmethode laugt man die kalte Schmelze mit Wasser aus, filtriert vom ungelösten Aluminiumfluorid, verdünnt das mit Schwefelsäure erhitzte Filtrat mit Wasser und behandelt in der beschriebenen Weise weiter mit Ammoniumcarbonat. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 581.)**

Zur Herstellung von Beryllium elektrolysiert man eine glutflüssige Schmelze von Berylliummaterial mit Flußspat und Kochsalz als Flußmittel unter Verwendung von Kohle als Elektrodenmaterial. Das Fluorcalcium bildet mit der Kieselsäure des Minerales Kalk- bzw. Kalktonerdesilicate und Kieselfluorcalcium, das sich im Sinne der Gleichung



$$Al_2O_3 \cdot 3\,BeO \cdot 6\,SiO_2 + 6\,CaF_2 = Al_2O_3 \cdot 3\,BeO + 4\,CaSiO_3 + 2\,CaSiF_6;$$
$$CaSiF_6 = 2\,CaF_2 + 2\,SiF_4$$

gleich weiter in Siliciumfluorid und Calciumfluorid zersetzt. Das Beryllium setzt sich auf der Kathode ab, während die Tonerde mit dem Kalksilicat nach der Gleichung



$$Al_2O_3 + 4\,CaSiO_3 = 4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$$

einen leichtschmelzenden Kalkfeldspat bildet. Man kann auch der ursprünglichen Schmelze genügend Kohle zusetzen, um allen Sauerstoff zu binden und dann zur Weißglut erhitzen, und erhält dann das Beryllium in metallischem Zustande oder als Carbid. **(D. R. P. 101 326.)** Nach dem Zusatzpatent elektrolysiert man zur Gewinnung von Berylliumlegierungen Gemische des Minerales mit Fluorverbindungen in Gegenwart von Metallen, die in die Legierung eintreten sollen (Kupfer, Silber, Zink) oder deren Verbindungen, die gleichzeitig in Metall verwandelt werden. Durch fortgesetzte Zufügung neuen berylliumhaltigen Stoffes kann man die erhaltenen Legierungen beliebig hoch anreichern und sogar zu reinem Beryllium gelangen, wenn man im ununterbrochenen Betrieb die gebildeten Legierungen zeitweise absticht. **(D. R. P. 104 632.)**

Zur Gewinnung von Berylliumlegierungen erhitzt man ein Gemisch von 100 Tl. Beryllerde und 50 Tl. Kohle im elektrischen Lichtbogen auf Weißglut, fügt das zu legierende Metall in Form von Drehspänen zu und erhitzt nun weiter bis die Kohlenoxydentwicklung nachläßt. Die Legierung entsteht sofort in großer Reinheit. **(D. R. P. 94 507.)**

Zur Reinabscheidung des Berylliums aus seinem Gemenge mit Aluminium und Eisen führt man das Material in die Acetate über, dampft diese mit Eisessig zur Trockne und extrahiert aus dem Rückstand mit Chloroform direkt weiterverarbeitbares reines essigsaures Beryllium. **(D. R. P. 155 466.)**

Zur Gewinnung von metallischem Beryllium reduziert man Berylliumoxyd mit Aluminium bei allmählich über den Schmelzpunkt des Berylliums steigender Temperatur (über 1400°) und führt konstant Wärme zu, da sonst ein schwammförmiges, mit Aluminiumoxyd gemischtes Produkt resultiert. **(D. R. P. 208 402.)**

Glühlicht, Funkenlegierungen, Leuchtsteine.

414. Kalk-, Zirkon-, Nernstlicht. Tonerdeglühkörper, Glühlichthalter. — Heizkörper.

In den leuchtenden Flammen, z. B. im brennenden Erdöl, strahlt der durch die entzündeten Kohlenwasserstoffe in Glut geratende Kohlenstoff das Licht aus. Glühende Stoffe sind es auch, die das Leuchten der elektrischen Lampen und des Gasglühlichtes bedingen, doch verbrennt bei diesen künstlichen Lichtquellen der strahlenaussendende Körper nicht wie in der Erdölflamme mit, sondern bleibt unverändert, wenn er neben der Fähigkeit in glühendem Zustande möglichst viel Lichtstrahlen auszusenden, auch noch die Eigenschaft besitzt, die hohen Hitzegrade ohne zu schmelzen oder zu verdampfen auszuhalten. Solche Stoffe sind, wie zuerst **Drummond** erkannte, vor allem die unverbrennlichen, kaum schmelzbaren Oxyde der Erdalkalien, besonders der Kalk, das Magnesiumoxyd u. a., die wegen ihrer Feuerbeständigkeit auch sonst zur Anfertigung unschmelzbarer Gefäße, Steine oder Mörtelmassen für Öfenauskleidung, ferner als Halter zur Befestigung von Glühfäden oder als Träger für Glühlichtstrümpfe, als Heizkörper der Nernstlampen usw. dienen. (Siehe auch **[537 ff.]**.)

Diese Art der Lichterzeugung mittels weißglühender Kalk-, Zirkon- oder Tonerdestifte findet heute noch, besonders für weitreichende Fernfeuer viel Verwendnng, für Innen- oder Straßenbeleuchtung wurde sie durch das Auersche Gasglühlicht völlig verdrängt.

Das beim Verbrennen des Magnesiummetalles erzeugte starke, rein weiße Licht ist, wie **Carlevaris** beobachtete **(Compt. rend. 60, 1252)**, dem hohen Lichtemissionsvermögen des weißglühenden Magnesiumoxydes zuzuschreiben. Diese Beobachtung (vgl. auch das Drumondsche Kalklicht) kann als erste Anregung zur Erfindung des Gasglühlichtes angesehen werden. **Carlevaris** schlug damals vor, Magnesia zu Prismen geformt in der Flamme des Knallgasgebläses zu erhitzen.

Über Kalklicht und den Zusatz von Äther zu dem Sauerstoff, der zur Erzeugung der Weißglut des Kalkzylinders diente, siehe das kurze Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 79.**

Darstellung und Anwendung der Zirkonerde als Glühstift für Knallgasbeleuchtung nach **Tessié du Mothay** ist erstmalig in **Dingl. Journ. 191, 252** beschrieben.

Eine Lampe zur Herstellung von Zirkonlicht im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse ist in **Monatsh. f. Chem. 1886, 899** beschrieben.

Zur Herstellung eines Glühkörpers bestreicht man ein über einen Dorn gezogenes Gewebe mit feuchter Porzellanmasse, zieht nach erfolgtem Antrocknen den Dorn heraus und brennt das imprägnierte Gewebe ab. **(D. R. P. 74 758.)**

Zur Herstellung hohler, aus Aluminiumoxyd bestehender Glühkörper für elektrische Glühlampen erhitzt man mit einem Aluminiumoxydüberzug versehene Aluminiumdrähte so hoch, daß die Metallseele aus dem Aluminiumoxydmantel herausschmilzt. **(D. R. P. 229 108.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden durch Schmelzen von pulverförmigen Siliciumdioxyd, Kalk, Aluminium- oder Magnesiumoxyd, die evtl. im Gemenge mit $2^1/_2$% Chromsesquioxyd, zur Färbung des Lichtes in ununterbrochenem Strome durch eine Flamme fallend, für Lampen, die in freier Luft glühen, als Leuchtquelle dienen können, ist in **D. R. P. 169 043** beschrieben.

Die Nernstlampe und die Herstellung der Glühkörper aus Kalk oder Magnesia ist in **D. R. P. 104 872** beschrieben.

Der zur Anwärmung der Nernstschen Glühlampen dienende Heizkörper besteht aus einem Gemisch von schwerschmelzbarem, nichtleitendem Metall oder einem Leiter zweiter Klasse mit strengflüssigem Metall oder Graphit, wobei man 10—100 Tl. des letzteren oder 0,01—0,1 Tl. Metall auf 1000 Tl. des Leiters zweiter Klasse verarbeitet. Die Masse wird in plastische Formen gebracht, getrocknet und derart eingebaut, daß der Leuchtkörper diesen Heizkörper völlig umschließt, dadurch die ganze entwickelte Wärme aufnimmt, leitend wird und ins Glühen gerät. **(E. P. 9436/1898.)**

Über Herstellung der mittleren Glühkörperträger für aufrechte Gasglühlichtbrenner aus geschmolzenem Quarz siehe **D. R. P. 244 959.**

Brauchbare Stäbe für Glühlichtbrenner erhält man nach **Techn. Rundsch. 1908, 315** durch Brennen eines hydraulisch gepreßten Gemenges von Magnesia mit etwa 15—25% feuerfestem Ton bei mindestens 1600°.

Über die Massen für Halter von Hängegasglühlichtstrümpfen und die an diese Halter gestellten Ansprüche berichtet **B. L. Clare in Sprechsaal 46, 79.** Die benutzten Materialien waren englischer Ball clay, Dillsboro-Kaolin, Magnesiumoxyd aus Carbonat, erbrannt bei SK 3, und geschmolzener Bauxit oder Korund (100-Maschensieb-Alundum). Als Magerungsmittel eignet sich Alundum bei einem Brand bis SK 10 oder SK 12; 200-Maschensieb-Alundum liefert Halter größter Festigkeit. Der Kaolin bildet über 15% angewendet und bei weniger als SK 10 gebrannt kein gutes Magerungsmittel. Dasselbe gilt für Magnesiumoxyd, das übrigens auch hohe Brennschwindung erzeugt, wenn man mehr als 25% anwendet. Ball clay dient über SK 8 gebrannt als gutes Verdichtungsmittel. Dillsboro-Kaolin als schön weißer, feuerfester Zusatz. Die Festigkeit der Massen steigt mit der Brenntemperatur von SK 8 bis SK 12.

Ein Schutzkorb für Glühkörper aus metallischem Draht erhält einen feuerfesten Überzug aus Wasserglas, Asbestpulver, Zement, Ton, Schamotte, Kalk oder Gips. **(D. R. P. 328 557.)**

Zur Füllung elektrischer Heizkörper eignet sich das Silicium, das sich beim Glühen an der Luft nicht verändert und einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt. **(D. R. P. 86 643.)**

Die Herstellung elektrischer Heizkörper aus Glimmer, der mit Edelmetall überzogen ist ist in **D. R. P. 323 208** beschrieben.

Nach **D. R. P. 324 373** bettet man zur Herstellung elektrischer Heizkörper mit **Mennige** überstrichene Heizdrähte in eine Masse ein, die aus Zinkoxyd, Zinkchlorid und Füllstoffen wie Glasstaub, Kieselgut oder Asbestwolle besteht.

Eine gut isolierende durchschlagfeste, hitze- und wasserbeständige Einbettmasse für elektrische Heizdrähte wird aus 1 Tl. rohem und 5 Tl. hochgebranntem Kaolin mit Wasserglas als Bindemittel hergestellt. Man behandelt die getrocknete Masse zur Entfernung der basischen Anteile des Wasserglases mit Salmiaklösung. **(D. R. P. 332 895.)**

Nach **D. R. P. 341 968** wird die Oberfläche des metallischen Glühdrahtes für Heizkörper zweckmäßig gekörnt, gerauht oder mattiert.

415. Literatur und Allgemeines über Gasglühlicht.

Deutschl. Glühstrümpfe 1/2 1914 E.: 17; A.: 1577 dz.

Böhm, C. R., Das Gasglühlicht. Seine Geschichte, Herstellung und Verwendung. Ein Handbuch für die Beleuchtungsindustrie. Leipzig 1905. — Fischer, H. W., Der Auerstrumpf. Stuttgart 1906. — Böhm, C. R., Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht. Ein Lehr- und Handbuch aus der Praxis für die Praxis. 19. Bd. der Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Halle 1910. — Böhm, C. R., Die Gasglühlichtbeleuchtung in ihrer Entwicklung und Bedeutung. Charlottenburg 1913.

Über die Entwicklung des Gasglühlichtes siehe auch das ausführliche Referat über einen Vortrag von **Bode in Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 147.**

Die Fortschritte in der Gasglühkörperfabrikation bespricht **Bertschmann in Chem. Ind. 36, 84.**

Die Fabrikaton der Kunstseideglühkörper beschreibt **C. R. Böhm** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, I, 657.**

Über Gasglühlicht, seltene Erden und ihre radioaktiven Nebenprodukte siehe **E. Stern, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 806.**

Der wichtigste und empfindlichste Teil des Gasglühlichtes ist der Glühkörper, der 1886 von **Auer von Welsbach** erfunden wurde. Seine Erfindung leistete jedoch zu dieser Zeit kaum mehr als das damals noch neue Regenerativgaslicht, nämlich etwa 18 HK für 100 l Gas, während wir heute mit der gleichen Gasmenge 200 HK und mehr erzeugen. Dies ist übrigens nicht nur auf die verbesserten Glühkörper, sondern auch auf verbesserte Brenner zurückzuführen. **Auers** Erfindung bestand darin, durch Tränken von Pflanzenfasergeweben mit Salzen seltener Erden feuerfeste Aschengerüste herzustellen und diesen dadurch, daß er die Imprägnierung aus 99% Thoroxyd und 1% Ceroxyd zusammensetzte, ein ungewöhnlich hohes Lichtstrahlungsvermögen zu verleihen.

Trotz der ungemein zahlreichen Versuche auf dem Gebiet wurde doch keine Mischung gefunden, die ein besseres Strahlungsvermögen hätte als das von **Welsbach** angegebene Gemenge von 99% Thoroxyd und 1% Ceroxyd. Dieses Mengenverhältnis wird nur innerhalb enger Grenzen abgeändert, je nachdem, ob man weißes oder gelbes Licht haben will oder ob man mit dünnfädigen oder dickfädigen Glühkörpern arbeitet, auch hängt das Mischungsverhältnis vom Grade der Tränkung ebensosehr wie von der Gewebeart und vom Zweck des Körpers ab und wird von Fall zu Fall bestimmt.

Man kann auch durch andere Zusätze als durch Cer Thorstrümpfe zum Leuchten bringen, z. B. durch 0,05% Platin, 0,0001% Iridium, 0,5% Uranoxyd usw. Doch unterscheiden sich diese Stoffe sämtlich von dem Cer dadurch, daß sie flüchtig sind, für die praktische Anwendung daher nicht in Betracht kommen. **(H. Bunte, V. Kongr. f. angew. Chem. 1903.)**

In hohem Maße ist die Zusammensetzung des Glühsalzgemenges auch von Einfluß auf den Gasverbrauch. Glühkörper, deren Thorerde-Ceroxydverhältnis gleich 99 : 1 ist, verbrauchen für eine Hefnerlichteinheit 1,7 l Gas, beim Verhältnis 96 : 4 bereits 4,2 l und beim Verhältnis 50 : 50 87—110 l. Ebenso steigt die verbrauchte Gasmenge bei Veränderung dieses Verhältnisses nach der anderen Seite, so daß bei der Zusammensetzung 99,9 : 0,1 nach 800 Brennstunden 15, beim Glühsalzmengenverhältnis 99 : 1 nur 5,2 l Gas verbraucht werden. **(E. Hintz, Z. f. analyt. Chem. 1898, 94 u. 504.)**

Ursprünglich wurde B a u m w o l l e als Fasermaterial verwandt, da diese aber die unangenehme Eigenschaft des Sinterns hat, suchte man ein geeigneteres Produkt und fand es in der Ramie; doch versuchte man schon seit dem Jahre 1892 künstliche Fäden in der Glühkörperfabrikation zu verwenden.

In der Entwicklung der Kunstseideglühkörper bedeutet die Erfindung **Plaissettys (D. R. P. 129 013)** einen wichtigen Punkt insofern, als damit der K u n s t s e i d e f a d e n an die Stelle der bis dahin ausschließlich verwendeten natürlichen Baumwoll- und Ramiefasern trat. Die Geschmeidigkeit und Widerstandsfähigkeit des Viscosefadens (Chardonnet- und Kupferseide sind weniger geeignet) ist überraschend groß und läßt während des Brennens, auch im Preßgasstrom, nur wenig nach. In neuester Zeit wurde auch Cellulose, gesponnen oder als Stapelfaser, zur Glühstrumpferzeugung herangezogen. Zur Tränkung der Pflanzenfasergewebe verwendet man, wie erwähnt, konzentrierte wässerige Lösungen von Thorium- und Ceriumnitrat, denen man zur Erreichung festerer Aschengerüste noch etwas Berylliumnitrat, seltener Tonerde- oder Magnesiumnitrat, zuzumischen pflegt. Das Gewebe nimmt diese Lösungen wie ein Schwamm auf, kehrt nach dem Verdunsten des Wassers in seinen ursprünglichen Zustand zurück und hält die Salze lediglich mechanisch eingeschlossen. Beim Veraschen brennt die organische Faser heraus und das unter Zerfall des Nitrats entstandene Thoroxyd mit seinen Beimengungen nimmt ihre Stelle ein. Die Kunstseidefaser geht dagegen eine physikalische V e r b i n d u n g mit der Salzlösung ein und zeigt auch nach dem Trocknen ein größeres Volumen als vor dem Tränken. Einfaches Veraschen ist hier nicht möglich, da die Faser zersprengt wird und zerfällt.

Die so hergestellten Strümpfe strahlten noch gelbes Licht aus, bis es **Bruno** gelang, durch Ersatz des Ammoniaks als Fällungsmittels durch Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Ammoniumacetat Thoriumsuperoxydhydrat abzuscheiden, und auch das Cer weitgehend zu hydrolisieren, so daß beide in einer Form vorlagen, die zur Weißstrahlung des Lichtes nötig ist. **(C. R. Böhm, Prometheus 1909, 36.)**

416. Glühstrumpfmaterial und seine Behandlung.

Eine umfassende Arbeit von **C. R. Böhm** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 657** über die Bedeutung des Kunstseideglühkörpers und seine Fabrikation gibt Aufschluß über sämtliche das Gebiet berührende Fragen.

Der durch die Einführung des Kunstseideglühgewebes erzielte bedeutende Fortschritt beruht auf der verschiedenen Bauart der Ramie- und Kunstseidefaser. Jene besteht aus einzelnen Zellen, die sich beim Tränken mit der Leuchterdenitratlösung füllen, wodurch ein Faden aus lauter Einzelabschnitten entsteht, während der drahtartige Kunstseidefaden im Fluid gleichmäßig aufquillt und einen gleichmäßig imprägnierten Körper liefert. **(Naß, J. f. Gasbel. 54, 838.)** Überdies übertreffen die Kunstseideglühkörper die aus Ramie bereiteten Strümpfe auch dadurch, daß ihr Aschenskelett frei von gröberen Teilchen ist, so daß die Leuchtsalze gut verteilt sämtlich an der Lichtausstrahlung beteiligt sind.

Die Vorzüge der Kunstseideglühkörper gegenüber jenen aus Baumwolle oder Ramie gehen vor allem aus Mikrophotographien von **E. Müller** hervor, die erweisen, daß nur Kunstseideglühkörper, auch nach 1000 Brennstunden, noch alle Einzelfäden enthalten, so wie im unverbrannten Zustande. **(Chem.-Ztg. 1911, 479.)**

Nach **J. O. Zdanowich** kommt es in Hinblick auf die Festigkeit von Glühkörpern weniger auf das Grundgewebe, Ramie oder Baumwolle, sondern in erster Linie auf das Imprägnierungsverfahren an, ob man nach dem Nitratverfahren arbeitet oder Fällung der Hydroxyde auf der Faser bewirkt. Kunstseideglühstrümpfe werden nur nach der letzteren Methode imprägniert, und hier ist es wieder wesentlich, welcher Kunstseideart das Gewebe entstammt, da Viscose-, Kupfercellulose- und Nitroseide verschiedene Behandlung erfordern. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 554.)**

Eine Maschine zur Herstellung von Glühstrümpfen ist in **D. R. P. 323 041** beschrieben.

Zur Herstellung von mit Leuchtsalzen getränkten Geweben quellt man nicht denitrierte Nitrocellulosefasern in Ameisen-, Essig- oder Salpetersäure von einer Konzentration, die nicht genügt, um die Faser zu lösen, bei Gegenwart von Alkohol im Gemisch mit Äther oder Aceton, denitriert die dann imprägnierten und getrockneten Fasern, am besten mit Schwefelammonium und erhält so Glühkörper, die nach dem Abbrennen 35—40% wasserfreies Oxyd hinterlassen, widerstandsfähig sind und große Leuchtkraft besitzen. **(D. R. P. 161 262.)**

Formbeständige und im Dauerbrand haltbare Glühstrümpfe erhält man ferner aus Mischgarnen, deren einer Bestandteil Holzcellulose ist oder die überhaupt ganz aus Nitrocellulosegarnen bestehen. **(D. R. P. 312 666** und **312 736.)**

Um Glühstrümpfen aus Cellulose die Eigenschaften von Ramie-, Baumwolle- und Kunstseideglühkörpern zu geben, wandelt man die Cellulosegarne nachträglich soweit in Hydrocellulose um, daß die Festigkeit des Fadens zur weiteren Verarbeitung eben noch ausreicht. **(D. R. P. 312 577.)**

Bei der Herstellung von Glühstrümpfen aus Cellulose behandelt man diese in irgendeinem Fabrikationsstadium mit Äther, Alkohol, Eisessig, Methylalkohol, Chinolin oder ähnlichen, zugleich auch die Harze lösenden Einzelstoffen oder Gemengen. **(D. R. P. 312 177.)**

Nach einem anderen Verfahren werden die Cellulosefasern, das Garn oder das fertige Gewebe zur Verwendung des Materials für Glühstrümpfe gebleicht und sodann von den evtl. zurückgebliebenen anorganischen Bleichbestandteilen durch Säurewäsche befreit. **(D. R. P. 312 178.)**

Die Herstellung gestrickter Glühkörper aus Kunstseide- und Baumwollfäden ist in **D. R. P. Anm. P. 23 147, Kl. 4 f.** beschrieben.

Neuerdings werden die Glühstrümpfe nicht mehr gewebt, geflochten oder gestrickt, sondern man gießt sie in Röhrenform aus flüssiger Kunstseidemasse, der die das Leuchten bewirkenden Stoffe zugesetzt oder nachträglich zugeführt werden. **(D. R. P. 319 613.)**

Zur Verstärkung des Kopfes von Glühstrümpfen tränkt man die zu verstärkenden Teile durch Eintauchen in eine Lösung, die in 1,5 l Wasser je 300 g Aluminium- und Magnesiumnitrat, je 5 g Alaun und Borax, je 2 g Chrom- und Mangannitrat und 20 g Calciumnitrat enthält. **(D. R. P. 104 834.)**

Glühkörper aus einem Skelett seltener Erden mit eingelagertem Stromleiter bestehen aus einem schraubenförmigen Leiter erster Klasse, der mit einem mit der Leuchtsalzlösung getränkten Textilgewebe dicht umgeben wird. Nach dem Abbrennen, Überziehen mit Schellack, Formen und Sintern erhält man einen elastischen Glühkörper, der jede Form behält, die man ihm vorher erteilte. **(D. R. P. 308 036.)** Nach dem Zusatzpatent wird der Leiter schraubenförmig auf eine Seele von Textilfasern gewickelt, worauf man den aus einem Skelett seltener Erden mit eingelagerter stromleitender Seele bestehenden Glühkörper abbrennt und im Wasserstoffstrom kurze Zeit durch den elektrischen Strom erhitzt. **(D. R. P. 321 304.)**

Zum Waschen der Glühstrumpfschläuche verwendet man permutiertes Wasser, das von allen anorganischen Salzen, außer jenen der Alkalien, befreit ist. Diese können in dem Wasser verbleiben, da sie sich bei der hohen Temperatur, der die Strümpfe ausgesetzt werden, verflüchtigen. **(D. R. P. 306 621.)**

Zur Erzielung eines auf dem künstlichen Seidenfaden des Gasglühkörpers gut haftenden Niederschlages der Leuchterden imprägniert man das Gewebe vor der Behandlung mit den Leuchtsalzen mit einer Lösung von Aluminiumsulfat. Dadurch werden die Fasern gelockert und die nachträglich erzeugten Fällungen der Leuchterden haften besser, als wenn man, wie es bisher geschah, die imprägnierten Fäden mit Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak u. dgl. nachbehandelt. **(D. R. P. 247 045.)**

Ein mechanisches Verfahren zum Überziehen dünner Fäden aus feuerfesten Stoffen oder Metallen bzw. der aus ihnen hergestellten Glühstrümpfe mit Leuchterden aus deren alkoholischer Lösung ist in **D. R. P. 243 741** beschrieben.

417. Leuchtsalzgemenge und -massen. Elektrolytische Glühkörpererzeugung.

Ursprünglich hatte **Auer von Welsbach** Gemenge von 30 Tl. Thoroxyd, 30 Tl. Zirkonoxyd und 40 Tl. Lanthan- oder Yttriumoxyd als Leuchtsalzmischung für seine Glühkörper angegeben. Auch gleiche Teile von Thor und Lanthanoxyd oder des ersteren mit Neodym- oder Praseodymoxyd sollten sehr intensives, schönes Licht ausstrahlen. Am besten eignete sich nach den Angaben dieser ersten Patente (z. B. **D. R. P. 41 945**), ein Gemisch von 30 Tl. ThO_2, 30 Tl. ZrO_2 und 40 Tl. La_2O_3. In diesen Verfahren wurden schon Mittel angegeben, um den so leicht zerstörbaren, veraschten Glühgewebemantel gegen mechanische Einflüsse zu schützen. Man tauchte, wie es auch heute noch geschieht, die Mäntel nach dem Abbrennen in sehr verdünnte Kautschuk- oder auch Kollodiumlösung und ließ lange austrocknen.

Hohes Lichtausstrahlungsvermögen zeigen auch Gemenge von 60 Tl. Magnesiumoxyd und je 20 Tl. Lanthanoxyd und Yttriumoxyd oder Gemische gleicher Teile Zirkon- und Lanthanoxyd oder schließlich eine Mischung von 60 Tl. Zirkonoxyd, 30 Tl. Lanthanoxyd und 10 Tl. Yttriumoxyd. Mit dem Steigen des letzteren wird das Licht gelblichweiß, während die auch verwendbare Neodym-Zirkonmischung ein intensiv orangefarbenes Licht gibt. Man konnte so, ehe die heutigen Mischungen feststanden, die verschiedenartigsten farbigleuchtenden Glühstrümpfe

erzeugen. **(D. R. P. 39 162.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Thoroxyd zur Vergrößerung der Lichtemissionsfähigkeit und zur Vergrößerung des Glühwiderstandes in molekularen Verhältnissen Uranoxyd zu. **(D. R. P. 74 745.)**

Auch die rosarote Doppelverbindung von Tonerde und Chromoxyd oder die chamoisfarbige Aluminiummanganoxydverbindung eignet sich zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht. Beide Verbindungen strahlen bei anhaltendem Glühen rötlichgelbes Licht aus. **(D. R. P. 66 117.)**

Nach einer älteren Vorschrift imprägniert man das Glühstrumpfgewebe zuerst mit einer Lösung, die im Liter Wasser 2 g Zinknitrat, 1,2 g Zinnnitrat, 1 g Wismutnitrat, 1 g Borax und 2 g Calciumnitrat enthält, trocknet dann, bringt das Gewebe in die Leuchtsalzlösung, die im Liter Wasser Nitrate, und zwar 400 g Thor-, 4 g didymfreies Cer-, 0,4 g Barium-, 3,2 g Strontium-, 0,12 g Indium-, 0,04 g Gallium- und 0,24 g Samariumnitrat enthält, trocknet abermals möglichst rasch und verascht den Strumpf in der üblichen Weise. **(D. R. P. 104 668.)**

Zur Herstellung von Glühstrümpfen für Sauerstoff-Leuchtgasbrenner tränkt man das Gewebe mit einer Calcium- und Cernitrat oder Calcium-, Zirkon- und Cernitrat enthaltenden Lösung, trocknet, glüht aus und taucht den Glühkörper dann in reine oder cerhaltige Thoriumnitratlösung. Nach dem abermaligen Ausglühen erhält man wesentlich leuchtkräftigere Strümpfe, als wenn man das Thorsalz vorher mit den erstgenannten Oxyden vereinigen würde. **(D. R. P. 157 811.)**

Zur Bereitung poröser Leuchtmassen aus Thoroxyd-Ceroxydgemischen erhitzt man das erstere Oxyd zur Hälfte auf 800° und zur anderen Hälfte auf Temperaturen bis zu 1800° vor, um so gröbere Thoroxydteilchen mit größerer Oberfläche zu erhalten. Als Bindemittel verwendet man Salze oder Säuren, die bei niedriger Temperatur mit dem Thoroxyd chemisch reagieren und sich bei höherer Temperatur verflüchtigen, bzw. man behandelt organische Bindemittel nach einer Abänderung des Verfahrens mit sauerstoffhaltigen Gasgemischen, die weniger Sauerstoff enthalten als Luft, oder mit Gasen, die wie Kohlensäure oder Wasserdampf den Kohlenstoff entfernen. **(D. R. P. 301 611 und 306 492.)**

Zur Herstellung von Gasglühlichtkörpern auf elektrolytischem Wege erzeugt man auf einer metallenen Grundlage aus wässerigen Erdalkali- oder Erdsalzlösungen mit Anwendung hoher Stromdichte einen Niederschlag der Hydroxyde, führt diese, um das Rissigwerden der Schicht zu verhüten, durch Eintauchen der Platte in Gerb-, Wein-, Oxalsäurelösungen u. dgl. in die betreffenden Salze über und glüht nach dem vorsichtigen Trocknen oder elektrolysiert die Platte mit der Schicht als Anode in der wässerigen Lösung jener Säuren oder ihrer Salze und führt die obigen Salze durch Glühen bzw. Erhitzen in die Oxyde über. **(D. R. P. 87 731.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die wässerige durch eine alkoholische Lösung der basischen Erdsalze, die man erhält, wenn man die alkoholische Lösung des neutralen Erdsalzes mit alkoholischem Ammoniak versetzt so lange, als die erfolgte Ausscheidung sich noch löst. Die Flüssigkeit eignet sich dann ebenso zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht auf elektrolytischem Wege, also zur Erzielung eines porösen Erdoxydüberzuges durch bloßes Erhitzen. **(D. R. P. 89 813.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens elektrolysiert man zur Erzeugung eines porösen Oxydüberzuges die wässerige Lösung der sog. Metaoxydverbindungen der Erdmetalle und Gemenge mit einer organischen Base. **(D. R. P. 90 246.)**

418. Fixierung (Umwandlung, Reduktion, Fällung) der Salze.

Die löslichen Thor- und Cersalze — in Betracht kommen vor allem die Nitrate — können als solche nicht auf der Faser belassen werden, da sich beim Veraschen eines solchen Strumpfes der Oxydträger von den Oxyden trennt und das Ganze zu Staub zerfällt. Besser eignet sich in jeder Hinsicht das Thoriumhydroxyd, das man, da es selbst gallertig ist und zur Tränkung nicht verwendet werden kann, über das Nitrat auf und in dem Gewebe dadurch erzeugt, daß man den getränkten Schlauch durch ein Ammoniakbad führt. Hervorhebenswert ist, daß Baumwolle oder Ramie mit Thoriumhydroxyd keinen Glühkörper geben, sondern nur die Kombination mit der Kunst- bzw. Kupferseide zum günstigen Resultate führt. Neuerdings fällt man das Thorsalz nicht mit Ammoniak, sondern zur Erzeugung widerstandsfähigerer Glühkörper mit Wasserstoffsuperoxydlösung, die überschüssiges Cer enthält, so daß das Superoxyd, das nur Thor fällt und Cer löst, das letztere aus dem Salzgemenge nicht herauszulösen vermag. **(W. Bruno, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1387.)**

Jedenfalls wird eine gute Verteilung der Leuchtsalze auf und innerhalb der Faser nur dann erzielt, wenn sie als amorphe Hydroxyde und Peroxyde niedergeschlagen werden. Es wurde daher vorgeschlagen **(E. Wirth)** von vornherein amorphe Salze der Leuchterden (Thoriumphosphit, -subphosphat, Ammoniumthoriumoxalat) oder solche Salze der Leuchterden zu verwenden, die wie z. B. das Acetat oder Thiosulfat, leicht hydrolytisch spaltbar sind. **(Chem.-Ztg. 1911, 752.)**

Nach **D. R. P. 141 244** werden die Kunstseidefäden oder -gewirke mit Lösungen der Leuchterdennitrate getränkt, worauf man die Nitrate auf der Faser durch Ammoniak oder ein anderes Alkali zersetzt. Vorgänger dieses Patentes ist das **D. R. P. 88 556.** In **D. R. P. 188 427** wird Wasserstoffsuperoxyd als Fällungsmittel empfohlen, doch hat sich dieses allein nicht bewährt.

Bei Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht behandelt man die mit den Lösungen der Leuchtsalze imprägnierten Schläuche mit Natriumsuperoxyd nach, so daß die Salpeter-

säure der Nitrate keinen schädlichen Einfluß mehr auszuüben vermag. Die behandelten Schläuche werden nur einmal gespült, getrocknet und abgebrannt; sie sind dann monatelang lagerbar und zeigen bei auffallender Widerstandsfähigkeit ohne größeren Gasverbrauch sehr hohe Leuchtkraft. **(D. R. P. 247 940.)**

Um die Salze in imprägnierten Glühstrümpfen in Hydroxyde umzuwandeln, evakuiert man zunächst den Raum, in dem sich die trockenen imprägnierten Gewebe befinden, und läßt sodann eine Mischung von Ammoniakgas mit Wasserdampf eintreten. Vorteilhaft werden die Gewebe vor der Imprägnierung zwecks Faserquellung mit Wasserdampf vorbehandelt. Man erhält so unter Vermeidung von Leuchtsalzverlusten eine völlige Umwandlung der Leuchtnitrate in Oxyde und Hydroxyde und weiter beim späteren Abbrennen der Körper einen zusammenhängenden haltbaren Schlauch. **(D. R. P. 250 233.)**

Zur Herstellung von Gasglühkörpern aus künstlicher Seide behandelt man das vorher in geeigneter Weise mit Leuchtsalzen imprägnierte Gewebe nicht wie es bis dahin geschah mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung, sondern zuerst mit Ammoniak allein und dann mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd. Die Glühkörper werden fester und elastischer, das ablaufende Ammoniak ist direkt wieder verwendbar und die mineralischen Verunreinigungen des Wasserstoffsuperoxyds treten, da keine Fällungsmöglichkeit vorhanden ist, nicht leicht in das Gewebe über. Zwischen die beiden Tränkungen wird ein Waschprozeß mit destilliertem Wasser geschaltet. **(D. R. P. Anm. S. 26 607, Kl. 4 f.)**

Zur Herstellung von Glühstrümpfen trocknet man das mit verdünnter Säure behandelte gewaschene, getrocknete, in Thorium- oder Ceriumnitratlösung getauchte Kunstseidengewebe bei 32° an der Luft, bringt es dann in schwach ammoniakalische 10proz. Natriumfluoridlösung, wäscht es, trocknet im warmen Luftstrom und bringt das Gewebe in Strumpfform. **(E. P. 170 679.)**

Bei der Herstellung von Kunstseideglühkörpern fällt man das primär auf dem Gewebe befindliche Thoriumnitrat gleichzeitig mit der Imprägnierung mit Cernitrat mit Hydrazin oder ähnlichen Basen aus, die zwei miteinander verbundene Stickstoffatome enthalten. Es erübrigt sich so die sonst bei Ausfällung mit Ammoniak nötige Auswaschung der Ammoniaksalze, die beim Abbrennen der Glühkörper sonst eine zerstörende Wirkung ausüben würden. Auch andere organische Basen (Pyridin, Anilin), die als Fällungsmittel vorgeschlagen wurden, führen zu Unzuträglichkeiten insofern, als sie die Leuchterden nur langsam und unvollkommen ausfällen. **(D. R. P. 253 791.)**

Zur Herstellung von Kunstseideglühkörpern unter Fällung des Thors auf dem mit Verbindungen der Leuchterden getränkten Strumpfe als Thoroxyd, wobei das Cer während dieser Fällung oder nachträglich in höherer Oxydationsstufe durch Behandlung mit einer basischen bzw. neutralen Lösung von solchen Verbindungen ausgefällt wird, die, wie z. B. die Lösung von Pyrogallol, Tannin oder Gerbsäure, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen imstande sind. Bringt man das imprägnierte Kunstseidegewebe z. B. in eine Lösung von Tannin in Pyridin, worauf sofort eine Fixierung der Cerverbindung eintritt. Ein Waschprozeß ist unnötig. Nach der Umwandlung und Oxydation sind die getrockneten Glühkörper zum Abbrennen fertig. **(D. R. P. 254 496.)**

Um die umständliche, kostspielige Umwandlung der Leuchterdnitrate in andere Verbindungen zu vermeiden, was bekanntlich nötig ist, da die mit salpetersauren Salzen imprägnierten Gewebe beim Abbrennen Löcher erhalten und zerfallen, verascht man die mit den Nitraten beladenen, nicht nachbehandelten Gewirke unter dem dauernden Einfluß einer Flamme und formt und härtet sie dann erst in üblicher Weise. **(D. R. P. 260 933.)**

Zur Fixierung der Leuchterden auf der Faser als Oxyde behandelt **H. Silbermann** die Schläuche mit 25—30grädiger Natronlauge, mercerisiert sie also, wäscht sie dann aus und bringt die eingeschrumpften Gewebe in das Fluidbad. Es erfolgt dann, ohne daß Trübung des Bades eintritt, auf der Faser die Umsetzung des Cellulosenatrons mit den Leuchterdenitraten. **(Chem.-Ztg. 1911, 1037.)**

Es wurde auch die Imprägnierung von Glühstrumpfflachware mit organischen Leuchtsalzverbindungen vorgeschlagen. Man löst z. B. Thoracetat zusammen mit Cersalzen im zimmerwarmer 10proz. Ameisensäure und erhält so eine Flüssigkeit, die in 100 Tl. 23,72 Tl. Thorerde, ThO_2, gelöst enthält, während bei Anwendung konzentrierter Ameisensäure (42,25proz.) das ursprünglich in Lösung gehende Thoracetat nach kurzer Zeit wieder als Formiat auskrystallisiert. Die mit jener Flüssigkeit imprägnierten Gewebe sind unbegrenzt haltbar und geben überdies, wenn sie aus Kunstseide gefertigt sind, besonders gut leuchtende und wenig Gas verbrauchende Glühkörper. Ferner ist die so erhaltene gegenüber der mit anorganischen Thorsalzen imprägnierten Flachware besser geeignet zur Fixage mit Basen. **(D. R. P. 269 643.)**

419. Glühstrumpfnachbehandlung, Selbstzündung.

Die Mittel, mit denen man die getrockneten imprägnierten Glühstrümpfe nachbehandelt, um sie widerstandsfähiger gegen mechanische Beschädigung zu machen und andererseits das schnelle Abbrennen des Gewebes zur Bereitung des Ascheskeletts am Gebrauchsort zu ermöglichen, dürfen nicht zu schnell abbrennen und dürfen die Form des Strumpfes beim Eintrocknen nicht verändern. Man verwendet daher, um diesen Imprägnierungsflüssigkeiten auch die nötige Elastizität zu verleihen, nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 527,** z. B. eine Lösung von 650 g

4proz. Kollodium, 270 g reinem Schwefeläther, 64 g Ricinusöl und 16 g reinem Campher. Diese oder andere Lösungen werden filtriert und zur Vermeidung der Ätherverflüchtigung in gut schließenden Flaschen aufbewahrt. Des Äthers wegen darf die Imprägnierung nicht bei künstlichem Licht mit offener Flamme erfolgen.

Eine Tauchflüssigkeit für Glühstrümpfe besteht aus einer Lösung von 10 Tl. Kollodiumwolle in 65 Tl. Eisessig und 15 Tl. Aceton unter Zusatz von 250 Tl. denaturiertem 95proz. Sprit. Beim kräftigen Durchschütteln erhält man eine klare Lösung, die nicht so feuergefährlich ist, wie die sonst verwendeten härtenden Tauchflüssigkeiten mit Ätherzusatz. **(D. R. P. 153 346.)**

Zur Erhöhung der Leuchtstärke und der Festigkeit von Gasglühlichtmänteln taucht man den mit den Leuchtstoffen imprägnierten und abgebrannten Strumpf vor der Behandlung mit Kollodium zuerst noch in Erdöl oder einen ähnlichen Kohlenwasserstoff und trocknet. **(D. R. P. 247 635.)**

Bei Herstellung des Kollodiumüberzuges von Glühstrümpfen ersetzt man die bisher verwendeten Stoffe, besonders Campher und Ricinusöl, durch die molekularen Verbindungen von Phthalsäureanhydrid mit aromatischem Amino- oder Oxyverbindungen. **(D. R. P. 306 103.)**

Zur Herstellung von Glühkörpern imprägniert man die gestrickten Schläuche wie üblich in einer konzentrierten Lösung von Thor-Cernitrat (Thor zu Cer wie 100 : 1), trocknet und bringt den Strumpf für wenige Minuten in eine 20proz. Lösung von oxalsaurem Ammon, die man zur Erhaltung der Lösung etwas erwärmt und der man mit Rücksicht auf etwaigen sauren Überschuß in der Nitratimprägnierung einen Überschuß von Ammoniak beigibt. Die Schläuche werden dann gewaschen, getrocknet und abgebrannt. **(D. R. P. 247 717.)**

Selbstzündende, sog. Z-Gasglühstrümpfe mit einer Platingruppenmetalle enthaltenden Zündmasse sind in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1712** beschrieben.

Zur Herstellung von Zündmassen, die zur Gasselbstzündung bei Gasglühlichtbrennern dienen, tränkt man nach D. R. P. 124 883 ein mit Kieselsäure imprägniertes Gewebe mit einem Gemisch der Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid, Bariumplatincyanür und Zirkonnitrat und verascht das so vorbereitete Fasermaterial nach dem Trocknen. Diese Zündmassen sollen bei jeder Witterung zuverlässig zünden und ihre Zündfähigkeit dauernd behalten. Vgl. R. Böhm, Chem. Ind. 1913, 189.

Zur Herstellung von Zündstreifen auf zur Selbstzündung bestimmten Glühkörpern bestreicht man diese mit einer lithiumchloridhaltigen Rhodiumchloridlösung. Das Lithiumsalz ähnelt in seiner Wirkung dem bisher verwendeten Ammoniumchlorid, doch bietet seine Anwendung den Vorteil, daß sich nicht wie beim Salmiak eine Ausscheidung bildet, sondern eine klarbleibende, von Anfang bis zu Ende gleichmäßig verarbeitbare Lösung resultiert. **(D. R. P. 253 550.)**

420. Literatur und Allgemeines über pyrophore Metalle. Cerfreie Funklegierungen.

Kellermann, H., Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen. Halle a. S. 1912.

Über die Erzeugung und die Eigenschaften der Cermetalle und ihrer Legierungen: Cereisen, Cermagnesium und Cerantimoneisen, ferner die Entwicklung der Auerschen Patente und ihre wirtschaftliche Ausbeutung berichten **R. Böhm** und **P. Nicolardot** in **Génie civil 57, 379.** Vgl. **W. Dederichs, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 99, 271.**

Über die Herstellung der pyrophoren Legierungen aus seltenen Erdmetallen und 30% Eisen durch Zerkleinern der Legierung, Anoxydieren des Pulvers und Erhitzen der daraus hergestellten Formstücke bis zum Sintern berichtet **F. Fattinger** in **Chem.-Ztg. 1909, 1113.**

Eine Abhandlung über die pyrophoren Legierungen des Cers von **B. Simmersbach** findet sich in **Chem.-Ztg. 1921, 577.**

In der Glühstrumpfindustrie hinterbleiben große Mengen von Cersalzen, für die lange Zeit nur ein sehr beschränktes Verwendungsgebiet ausfindig gemacht werden konnte. — **Muthmann, Hofer, Böhm** u. a. beobachteten, daß die Ceritmetalle: Cer, Lanthan, Didym sowie ihre Legierungen mit Metallen, z. B. Eisen, Kupfer, Magnesium, Aluminium und mit Metalloiden, z. B. Silicium, Bor, beim Reiben mit harten, gerauhten Gegenständen Funken geben. — Dieselbe Beobachtung machte **Auer von Welsbach,** als er Versuche bezüglich der Verwertung der Glühstrumpfindustrierückstände anstellte. Seine Versuche führten im Jahre 1903 zu der Auffindung der sog. „pyrophoren Metalle", wie **Auer** die Legierungen des Cers und seiner Verwandten mit Metallen im übertragenen Sinn nannte. Für Zündungszwecke besonders geeignet erwies sich das sog. Auermetall, eine Legierung von 70 Tl. Cer mit 30 Tl. Eisen, das luftbeständig, sehr hart und spröde ist.

Zur Herstellung pyrophorer Metallegierungen setzt man den elektrolytisch abgeschiedenen, noch in der Zersetzungszelle befindlichen geschmolzenen Metallen aus der Reihe der Edelerden nach D. R. P. 154 807 (Auers Patent) unter Stromschluß ein Metall oder eine Metallmischung (Eisen, Kobalt, Nickel) in fein verteilter Form zu. Der betreffende Patentanspruch von **Auer von Welsbach** erhielt die Fassung: Verwendung von pyrophoren Metallegierungen, bestehend aus einem oder mehreren der Metalle der Edelerden mit einem Zusatz von etwa 30% eines Schwermetalles, besonders von Eisen, Kobalt und Nickel, einzeln oder zusammen zum Zünden von Gasen oder Gasgemischen. — Wie erwähnt, ergibt ein Zusatz von 30% Eisen mit Lanthan, dem in der Lichtwirkung am intensivsten Erdmetall, oder mit Cer, dessen Wärmewirkung am stärksten ist, das Maximum der pyrophoren Kraft.

Die pyrophoren Legierungen enthalten nach **F. Fattinger, Chem.-Ztg. 1909, 1113** die seltenen Erdmetalle Cer, Lanthan, Praseodym und Neodym, und zwar in Form ihrer Oxyde, die sich schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade entzünden. Die Gegenwart von Eisen in einer Menge von 30% begünstigt die Bildung der Legierungen. Sie bilden bei den geschmolzenen Auermetallen die oberflächliche Schicht, während sie bei dem gefritteten Auermetall die ganze Masse durchsetzen, so daß eine geringe mechanische Reibung schon die Entzündung hervorruft. Man stellt diese gefritteten Auermetalle her durch Zerkleinern, Anoxydieren und Erhitzen der fertiggestellten Formstücke bis zum Sintern. Vor der Formgebung gibt man der Legierung verschiedene Zusätze, die beim Abreißen der Späne mitverbrennen und so besondere Leucht- und Zündeffekte hervorrufen.

Cer und Eisen sind in allen Verhältnissen mischbar. Die Härte der Cer-Eisenlegierungen steigt vom reinen Eisen (Härte 4) mit wachsendem Cergehalt an, erreicht bei 60% Cer ihr Maximum (Härte über 5) und fällt dann zu jener des Cers (2—3) ab. Die Luftbeständigkeit der Legierungen ist abhängig von der Gegenwart verschieden oxydabler Konstituenten, gegen chemische Agenzien am beständigsten ist der gesättigte Mischkrystall, z. B. die Zusammensetzung CeFe, am stärksten wird das Cer selbst angegriffen. Die pyrophoren Legierungen sind stets Krystalle mindestens einer chemischen Verbindung des Cers mit den ihm legierten Metalle, wobei alle jene Legierungen besonders leicht erregbar sind, die nicht die reine Krystallverbindung sind, sondern überdies noch ein weiteres weiches, bei Zimmertemperatur leicht oxydables Metall enthalten. Dieses letztere Metall spielt dann die Rolle eines Initialzünders, so z. B. das Magnesium in Cermagnesiumverbindungen oder das Cer selbst, wenn es in freiem Zustande im Überschuß über jene Verbindung vorhanden ist. Besonders leichte Erregbarkeit zeigen Cer-Kupferlegierungen mit etwa 75% Cer oder Cereisenlegierungen mit mehr als 60% Cer. **(R. Vogel, Z. f. anorg. Chem. 1917, 25.)**

Der Eisengehalt von 30% bildet in pyrophoren Legierungen das Maximum, bei dem auch die größte Funkenmenge erreicht wird. Man kann das Eisen in diesen Legierungen auch durch Silicium ersetzen, während Kobalt, Nickel und Mangan die Pyrophorität herabsetzen. Unter den Erdmetallen gibt Cer die besten Funken und Lanthan das intensivste Licht, Verbindungen beider halten in ihren Eigenschaften die Mitte.

Auch eine Legierung mit 50% Lanthan, 30% Neodym, Praseodym und Cer und 20% Eisen eignet sich noch zur Funkenbildung, besser ist es die seltenen Erdmetalle auf 10% herabzumindern und Cer und Eisen auf 60 bzw. 30% zu erhöhen. Die Herstellung der Legierungen ist sehr einfach. Man mengt den elektrolytisch abgeschiedenen Erdmetallen unter Stromschluß Eisen bzw. ein anderes Mischmetall oder -metalloid zu, deren Gegenwart jedenfalls zur Funkenbildung unumgänglich nötig ist und die der Masse überdies größere Haltbarkeit verleihen. Die erhaltenen Legierungen geben dann die Stifte oder Stäbchen für die Taschenfeuerzeuge, die etwa um 1908 zum ersten Male als Ersatz der Platindraht-Methylalkoholzünder in den Handel kamen. Die Versuche, aus den Legierungen starke Lichtquellen zu erzeugen, sind bisher fehlgeschlagen, doch finden die Funkstäbchen für die Zündung der Acetylenlaternen bei Automobilen und Fahrrädern, von Bergwerkslampen, für Blitzlicht in der Photographie, für Leucht- und Signalapparate usw. ausgedehnte Verwendung. Große Zukunft steht den pyrophoren Metallen bevor, wenn es gelingt, mit ihrer Hilfe eine einfache und betriebssichere Selbstzündung für Gasglühlicht zu finden, die gleichzeitig beim Öffnen des Gashahnes in Funktion zu treten hätte. Vgl. **Journ. f. Gasbel. 49, 308.**

Die Herstellung der pyrophoren Metallegierungen auf elektrolytischem Wege hat zu völlig befriedigenden Resultaten bisher noch nicht geführt. Vgl. hierzu die Untersuchungen von **Kremann, Schadinger** und **Kropsch** in **Wiener Monatsh. 1917, 91.**

Auch das Kohlenstoffuran ist so pyrophor, daß es beim Aufschlagen eines harten Körpers Funken gibt, die durch Verbrennen abgeschleuderten Teilchen bei sehr hoher Temperatur entstehen. Es wird schon im **D. R. P. 77 166** vorgeschlagen, das Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen zu verwenden.

Über das ebenfalls pyrophore Ferrouran siehe **Zentralbl. 1919, I, 213.**

Bei der Elektrolyse einer wässerigen, 75% Glycerin enthaltenden Lösung von Ferrosulfat und Magnesiumchlorid erhält man bei steigendem Verhältnis der vorhandenen krystallwasserhaltigen Salze (molekulare Mengen) von rund 0,7 anfangend, bei 1,25 ein Maximum der Bildung einer Legierung der beiden Metalle, die pyrophor ist, das heißt beim Ritzen mit Metallen Funken gibt. Vor allem wichtig ist für die Entstehung dieser pyrophoren Metallegierung neben dem Verhältnis $FeSO_4 \cdot 7\,aq$ zu $MgCl_2 \cdot 6\,aq$, vor allem jenes von Wasser zu Glycerin, da bei Anwendung von 80-, 50- und 25proz. Glycerin und 0,26 Amp. Stromdichte keine Pyrophorität der abgeschiedenen Kathodenprodukte beobachtet werden konnte. In 50proz. Glycerin entstand z. B. auch bei höherer Stromdichte eine Legierung, die kaum mehr Neigung zur Funkenbildung zeigte. Daneben dürfte das Magnesium für die Eigenschaft der Legierung Funken zu bilden kaum in Betracht kommen und wird wohl durch andere Metalle ersetzbar sein. Die Pyrophorität scheint durch gleichzeitig gebildete organische Metallverbindungen verursacht zu werden, da die Intensität des Funkenphänomens bis 200—300°, dem Maximum, steigt, dann abnimmt und bei höherer Temperatur vernichtet wird. **(R. Kremann und J. Lorber, Wien. Monatsh. 35, 1387.)**

421. Funkende Cer-Legierungen. Stäbchenhärtung und -nachbehandlung.

Zur Erzeugung pyrophorer Massen für Zünd- und Leuchtzwecke vereinigt man Edelerdmetalle mit Silicium oder Bor, ähnlich wie man Legierungen herstellt, und erhält so harte, widerstandsfähige Massen, deren hoher Entflammungspunkt durch geringe Mengen Silicium, die aus dem Schmelztiegel als Verunreinigungen in die Legierung gelangen, nicht beeinträchtigt wird. **(D. R. P. 237 683** ungültig erklärt, statt dessen **D. R. P. 237 683 a.)**

Um Cer oder cerhaltigem Mischmetall pyrophore Eigenschaften zu verleihen, verdichtet man das zerkleinerte Metall für sich oder mit Zusätzen, die infolge ihrer Härte beim Reiben Wärme erzeugen (Carborundum, Bor, Silicium, Metallpulver) oder mit ihnen chemisch reagieren (Oxyde, Superoxyde, Salze, Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon) durch hohen Druck. Man bewirkt so, daß bei der durch den Reibungsvorgang erzeugten Abtrennung kleiner Teilchen ein höherer Wärmegrad erzeugt wird, der genügt, um die Teilchen im Luftsauerstoff zu entzünden. **(D. R. P. 238 127.)**

Als pyrophore Masse zur Entzündung brennbarer gasförmiger und flüssiger Körper verwendet man Cer allein mit 4—7% Silicium bzw. im Gemenge mit anderen pyrophoren Metallen mit 2—5% Silicium. Die Masse entzündet mit absoluter Sicherheit Alkohol. **(D. R. P. 254 512.)**

Zur Herstellung einer Cer-Calciumlegierung stampft man Cerfluorid mit Calcium (10% Überschuß) unter einer Schutzdecke aus Flußspat möglichst fest in den Reaktionstiegel ein, führt durch ein in der Mitte befindliches, vor der Operation zu entfernendes Glasrohr das Zündgemisch mit dem Magnesiumband ein und entzündet. Die erhaltenen Legierungen enthielten etwa 86% Cer und 12% Calcium und stehen, was die Eigenschaft des Funkensprühens betrifft, den Ferrolegierungen nicht nach. **M. Moldenhauer** gelang es auch, mit Verwendung von Eisenoxyd 40% Cer enthaltende Ferrolegierungen herzustellen und bei Anwendung von Aluminium als Reduktionsmittel, in 60% Ausbeute, als Regulus, eine den käuflichen Ferrolegierungen ähnliche Legierung zu erhalten, die 25,3% Cer, 62,5% Eisen, 10,2% Aluminium, 1,2% Silicum und als Rest Calcium, Phosphor und Schwefel enthielt. **(Chem. Ztg. 38, 147.)**

Die Cer-Magnesiumlegierungen, denen die Formeln CeMg, $CeMg_3$, $CeMg_9$ und Ce_4Mg zukommen, sind wegen ihrer nicht exotherm verlaufenden Bildungsweise leicht herstellbar. Die Verbindung CeMg mit 14,8% Magnesium schmilzt bei 738°, ist sehr hart, graurötlich gefärbt und besteht aus kleinen Kryställchen. Die Verbindung ist bei sehr kräftigem Feilen stark pyrophor und bei Zimmertemperatur an der Luft recht beständig, auch Mineralsäuren greifen sie erheblich weniger als reines Cer an. $CeMg_3$ mit 33,9% Magnesium vom Schmelzpunkt 780° ist weniger hart, spröde, nicht pyrophor, an der Luft noch beständiger und von Säuren weniger angreifbar als CeMg. $CeMg_9$ mit 61,02% Magnesium zerfällt beim Erhitzen auf 622° in $CeMg_3$ und eine magnesiumreichere Verbindung, und zerrieselt im Laufe der Zeit in kleine, metallische Körnchen. Pyrophor sind die Legierungen mit einem Gehalt von 4—22% Magnesium; sie geben mit einem Gehalt von 10% die reichlichsten Funken. **(R. Vogel, Z. f. anorg. Chem. 91, 277.)**

Zur Herstellung von pyrophoren Metallegierungen verschmilzt man 40% Cadmium mit 60% Cer oder 30% Zink mit 70% Cer, evtl. mit Zusätzen von Magnesium, Aluminium und Calcium, die die Art der Funken verschieden beeinflussen. Die Legierungen sollen zur Entzündung gasförmiger oder flüssiger Brennstoffe und Explosivkörper, ferner zur Herstellung von Zünd- und Leuchtsätzen dienen. **(D. R. P. Anm. E. 16 805, Kl. 78 f.)**

Zur Herstellung luftbeständiger, hochpyrophorer Metallmassen behandelt man die Hydrüre der Edelerdmetalle miteinander oder mit Magnesium, Calcium oder Aluminium verschmolzen mit Wasserstoff oder erhitzt die Edelerdmetalle und die Zusatzmetalle im Wasserstoffstrom bis zur Legierung und Erreichung der gewünschten Pyrophorität und Luftbeständigkeit. Nach diesem Verfahren wird die heftige Oxydierbarkeit der Edelerdmetallhydrüre gemildert, so daß sie sich in dem verdünnten Zustande zur praktischen Verwendung zu Zündungszwecken eignen. **(D. R. P. 238 128.)**

Eine pyrophore Masse besteht ferner aus Cer enthaltenden Legierungspulvern und geringen Mengen der Suboxyde oder Nitride seltener Erdmetalle. Die luftbeständigen Suboxyde erhöhen die funkengebende Kraft der Legierungen, besonders dann, wenn sie nicht nur als Schichten aufliegen, sondern mit der Masse gepreßt und gefrittet sie ganz durchsetzen. **(D. R. P. 231 595.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens preßt man kleinstückige, teilweise oxydierte, seltene Erdmetalle einzeln, gemischt oder legiert und erhitzt die Formstücke bei Luftabschluß oder in Gegenwart geringer Luftmengen bis zur beginnenden Rotglut. Man kann den Erdmetallen auch sauerstoffabgebende Oxyde oder zerkleinerte Metalle hinzusetzen, um Änderungen des Licht- und Zündeffektes (Aluminium, Magnesium, Erdalkalimetalle) oder Änderungen der Härte und des spez. Gewichtes (Schwermetalle, Beryllium, Antimon, Zink, Zirkon, Wismut usw.) herbeizuführen. Ungünstig wirken, besonders was Haltbarkeit der pyrophoren Legierungen anbetrifft, Alkalimetalle, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen, Sulfide und Chloride. Die fertige pyrophore Masse wird nachträglich durch Überziehen mit Metallen oder Bestreichen mit Harz- oder Kautschuklösungen in Erdöl oder Benzin vor der Luftfeuchtigkeit geschützt. **(D. R. P. 237 173.)**

Zur Gewinnung des Cermetalles, in Mischung mit geringen Mengen anderer seltener Erdmetalle, zum Zwecke der Gewinnung eines Ausgangsproduktes für pyrophore Metallegierungen verwandelt man die Metalloxyde, die in den Abfällen der Thoroxydgewinnung aus Monazitsand zu 6% enthalten sind, in Chloride, dampft ihre Lösung mit 15% des Gewichtes der trockenen Erden (20—30% Ceroxyd und dieselbe Menge der Oxyde von Lanthan, Didym usw.), Kochsalz

und derselben Menge Salmiak ein und elektrolysiert dieses Salzgemisch. Man erhält ein weiches, zunächst nicht leicht funkendes Mischmetall, das durch Zusatz von etwa 30% Eisen gehärtet und in die pyrophore Legierung übergeführt wird. **(A. P. 1 273 223.)**

Zur Schonung der Stäbchen aus pyrophoren Zündmetallen, zu ihrem Schutze vor Verwitterung und vor Abbröckeln umgibt man sie mit einer dichtschließenden Metallhülle. **(D. R. P. Anm. B. 55 682, Kl. 78 f.)**

Zum Härten von Cer und Cer-Legierungen für pyrophore Zwecke bettet man das Metall in einen indifferenten Körper (Wasser, Öl, Sand) oder arbeitet in einer indifferenten oder reduzierenden Atmosphäre, erhitzt und läßt nun mehr oder weniger langsam abkühlen, so daß Produkte verschiedener Härte erhalten werden. **(D. R. P. 260 843.)**

Die Herstellung einer lötbaren Oberfläche auf Cer-Eisensteinen ist in **D. R. P. 343 826** beschrieben.

Zur Entfernung leicht zersetzlicher Teile, die den Zerfall funkengebender Zündmassen während der Lagerung bewirken, behandelt man die Cerstäbchen einige Zeit mit Wasser oder Wasserdampf und bewirkt so, daß die festeren Teile zurückbleiben und nur die leichtzersetzlichen Beimischungen entfernt werden. **(D. R. P. 238 440.)**

Um die Abfälle pyrophorer Stoffe unschädlich zu machen, behandelt man sie nach **Norw. P. 33 665** evtl. bei erhöhter Temperatur mit Wasserdampf oder Kohlensäure.

422. Literatur und Allgemeines über Leuchtsteine.

Die künstlichen Leuchtsteine. Nach den bis jetzt bekannten Quellen bearbeitet von L. Vanino. Heidelberg 1906.

Über die Bologneser Leuchtsteine siehe ferner **L. Vanino** in **Archiv d. Pharm. 248, 616.**

Aus dem kurzen Abriß einer Geschichte der Leuchtsteine **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 1018)** sei nur erwähnt, daß auch der vielseitige, bedeutende Chemiker des vorigen Jahrhunderts, **Marggraf,** sich mit der Herstellung der Leuchtsteine beschäftigte und feststellte, daß man nicht vom Bologneser Schwerspat ausgehen muß, sondern daß auch einheimische Mineralien wie Gips, Marienglas und Flußspat als Ausgangsmaterialien dienen können. Diese Stoffe strahlen in der Tat auch für sich, sowohl nach dem Glühen, als auch nach der Belichtung, besonders aber, wenn man sie nachträglich der Ofenwärme aussetzt, mehr oder weniger starke Lichtstrahlen aus. **(Zeitschr. f. angew. Chem.1896, 384.)**

Über die Luminescenz, namentlich der Sidotblende und des Calciumwolframats, siehe die Ausführungen von **Baar** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, III, 588.**

Über die Fluorescenz der Tonerde und der alkalischen Erden siehe das Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1887, 583.**

Über phosphoreszierende Stoffe und Leuchtmassen berichtete **J. Schmidt** auf der **Hauptvers. d. Ver. d. Chem., Stuttgart 1921.**

Weitere Literaturangaben finden sich in A. Winkelmanns Handbuch der Physik, Leipzig 1906. VI. 2. Heft, S. 784.

Die Luminophore oder Leuchtsteine sind feste kolloidale Lösungen von Schwermetallsulfid in Erdalkalisulfid und dementsprechend muß die Fabrikationsmethode der Leuchtmassen darauf gerichtet sein, möglichst konzentrierte feste Lösungen bei höherer Temperatur herzustellen, und ferner durch rasches Abkühlen der Masse den Zustand der Übersättigung herbeizuführen und aufrechtzuerhalten. Die Luminescenz wird vom Lösungsmittel ebenso wie von dem gelösten Stoff beeinflußt. Sie steigt mit der Menge des gelösten Schwermetalls und des Erdalkalisulfides, also dann, wenn man zu der Leuchtmasse ein Schmelzmittel hinzusetzt, das die Lösung des Schwermetalls erleichtert und sein Auskrystallisieren beim Erkalten verhindert. Dieses Auskrystallisieren wird eben durch rasches Abkühlen vermieden. Da nun die Löslichkeit eines Schwermetalles in Alkali bei steigender Wärme zunimmt, erhält man bei höherer Temperatur bessere Resultate, erhitzt man jedoch zu hoch, so verdampft das Metall und ein großer Teil des Erdalkalisulfides wird in Sulfat verwandelt, so daß der Erfolg ausbleibt. $^1/_2$—$^3/_4$stündiges Erhitzen auf 1200° führt zur völligen Verschlackung der Massen und damit zur Zerstörung der Luminescenz.

Die stark nachleuchtenden Kalkphosphore (Bologneser Leuchtsteine, Balmainsche Leuchtfarbe) bestehen nach **L. Vanino** und **E. Zumbusch (Journ. f. prakt. Chem. 1909, 69,** vgl. **Pharm. Zentrh. 1911, 871)** im wesentlichen aus 3 Bestandteilen: 1. aus einem Erdalkalisulfid, 2. aus einem wirksamen Metall (Wismut-, Mangan-, Rubidium-, Thallium-, Thor- und Uransalze), 3. aus einem Flußmittel (Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze).

Man gewinnt die Bologneser Leuchtsteine durch Reduktion der alkalischen Erdsulfate, wie sie z. B. in den Muschelschalen enthalten sind, mit Kohle oder durch Erhitzen ihrer Oxyde mit Schwefel oder durch Glühen der Alkalithiosulfate als Produkte, die nach vorhergehender Belichtung am besten durch Sonnen- oder chemisch wirksame Kunstlichtstrahlen andauernd mit je nach der Zusammensetzung hellerem oder gedämpftem getönten Licht leuchten. Die Steine enthalten neben 12—33% Schwefel (elementar oder als Monosulfid) auch noch $^1/_2$—$2^1/_2$% Polysulfide, die den

günstigen Leuchteffekt bewirken, während der freie Schwefel ihn mindert. Die Polysulfide bedingen auch die Phosphorescenz der durch Erhitzen von Alkalioxyden mit Schwefel erhaltenen fast schwefelfreien Leuchtsteine. Das Leuchtvermögen dieser reinen Monosulfidsteine läßt sich durch einen geringen Zusatz von Calciumoxyd wesentlich steigern, ebenso wie auch ein Zusatz von 4% Stärke die Leuchtkraft der Kalkluminophoren anregt, während ein größerer Zusatz sie fast völlig zerstört.

Reines Calciumsulfid phosphoresciert kaum, vielmehr sind es die in den Muschelschalen vorkommenden, das Fritten der Pulver begünstigenden Stoffe wie Kieselsäure, Magnesia, Phosphorsäure oder Alkalien, die das Leuchten hervorrufen, bzw. wenn man vom Calciumoxyd ausgeht, die Flußmittel, die man zusetzt. Diese sind um so geeigneter, je niedriger sie schmelzen, doch darf der Zusatz bei gemischten Massen höchstens 10—12%, bei einfachen Gemengen nur 1—3% betragen. Als Flußmittel eignen sich die Sulfate oder Carbonate der Alkalien (z. B. Lithiumcarbonat), vor allem aber der Flußspat, der in der Menge von 0,03—0,1 Tl. auf 1 Tl. Calciumoxyd zugesetzt, die Leuchtwirkung der Massen steigert. Das reine Fluorcalcium kann ohne Schaden für den Leuchteffekt durch gewöhnlichen eisenhaltigen Flußspat ersetzt werden, da diese geringen Eisenmengen ebensowenig wie Zusätze von Ton, löslichen Aluminiumsalzen (oder Goldsalzen an Stelle des Wismuts) Einfluß ausüben. Dasselbe gilt für die Sulfate, Sulfide, Thiosulfate und Phosphate der Alkalien, wogegen ihre und die Chloride anderer Metalle schädlich wirken.

Verneuil stellte schon in seinen ersten Abhandlungen fest, daß metallische Zusätze verschiedener Art den Ton, nicht aber die Stärke der Phosphorescenz beeinflussen. So erzeugt Braunstein orangefarbiges Leuchten, doch scheinen geringe Wismutmengen (0,000135 g auf 1 g Grundmasse) auch die Leuchtkraft zu steigern. Weiter fanden **L. Vanino** und **E. Zumbusch**, daß die photochemische Induktion, also die Anregung der Photoluminescenz, die von einer gewissen Zeitdauer der Bestrahlung abhängt, bei Leuchtmassen mit hohem Metallgehalt und einfacher Komposition kürzer ist, als bei niederem Metallgehalt und komplizierter Komposition, die auch das langsamere Abklingen des Leuchtens bewirken.

Über die Einwirkung von Silbersalzen und kolloidalen Metallen auf Luminophore und die Theorie der Leuchtsteine und ihre verschiedenfarbige Phosphorescenz siehe **L. Vanino** und **P. Sachs, Journ. f. prakt. Chem. 87, 508 u. 88, 77.**

Wärme, oft genügt schon Handwärme, steigert den Leuchteffekt, der besonders schön in Erscheinung tritt, wenn man die Massen, zum Teil sogar unbelichtete Steine, mit heißem Wasser, Alkohol, Säuren, Basen oder Salzlösungen übergießt. Auch Stoß regt die Phosphorescenzmasse, unter denen die Kalkpräparate am besten reagieren, zu blitzartigem Aufleuchten an. Sehr ungünstig wird die Leuchtkraft der Steine durch Druckwirkung beeinflußt, so daß es schwierig ist Leuchtmehle herzustellen, weil die Zerkleinerung notwendigerweise unter reibendem Druck erfolgen muß. Die Steine liefern beim Mahlen leicht schmutzig gefärbte Pulver, die unter keinen Umständen gut leuchten, die besten Präparate sollen rein weiß und nur durch die beigemischten Metallsalze zart (meist rosa) getönt sein. Diese „Verreibungsfarben“ haben übrigens mit den „Anlauffarben“, die lediglich durch die Lichtwirkung hervorgerufen werden, nichts zu tun.

Durch Druckwirkung in der Leuchtkraft herabgesetzte Massen können übrigens durch nochmaliges Erhitzen auf die Erzeugungstemperatur wieder aufgefrischt werden. Zur Erhöhung des Leuchteffektes, wodurch allerdings auch der Abklingungsvorgang beschleunigt wird, löst man die vorbelichteten Luminophore in konzentrierter Schwefelsäure oder streut sie mit Hilfe eines Siebes über eine heiße Eisenplatte.

Da die Dauer des Nachleuchtens um so kürzer zu sein scheint, je langwelliger das Luminescenzlicht ist, kommen für die praktische Anwendung in erster Linie die violettleuchtenden Steine in Betracht. **(A. Skrabal, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 418.)**

Über die Verwendung von Lichtfiltern zur Erhöhung der Phosphorescenz siehe **Ann. d. Physik 1904, 448.**

Verwendung finden die Luminophore (besonders die Balmainsche Leuchtfarbe) außer zum Bestreichen von Zifferblättern, Wegweisern, Nachttischplatten, Taucheranzügen und Schlagbarrieren, besonders zur Erleuchtung von Tunnels, zum Anstreichen von Glasbirnen, die beim Versagen des Beleuchtungsstromes nachleuchten, zum Anlocken von Forstschädlingen usw.

Zur Erzeugung von mit Leuchtmasse gefüllten Röhrchen verknetet man das Leuchtpulver mit einem erhärtungsfähigen Bindemittel, läßt den Teig in langen Glasröhren erstarren und schneidet diese sodann in die gewünschten Längen. **(D. R. P. 325 790.)**

Über die Verwendungsmöglichkeiten für Leuchtfarben siehe ferner **Chem.-techn. Ind. 1918, Heft 42.**

Um die Fluorescenz und Phosphorescenz bei Tag und Nacht beobachten zu können, arbeitet man im Licht der Magnesiumlampe. **(G. Deniges.)**

423. Leuchtstein-Herstellungsvorschriften.

Schon in **D. R. P. 6693** ist die genaue Herstellung der zu verschiedenen Zwecken verwendbaren leuchtenden Pulver und Leuchtmassen beschrieben. Man mischt beispielsweise je 100 Tl. gebrannten, kohlensauren und phosphorsauren Kalk, 25 Tl. calciniertes Seesalz und setzt 25—50% der ganzen Masse Schwefel hinzu. Dann fügt man noch 6—7% eines Farbstoffes bei, der aus einer Schwefelverbindung von Körpern besteht, die nach der Belichtung ebenfalls im

Dunklen leuchten. (Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Aluminium, Uran.) Einige dieser Pulver, die man mit irgend einem Klebmittel auf die Gegenstände aufträgt, sollen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes besonders stark phosphoreszieren.

Nach **A. Verneuil**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 335,** wird violett phosphoreszierendes Schwefelcalcium hergestellt durch Erhitzen eines Gemenges von 20 g Austernschalenpulver, 6 g Schwefel, 2 g Stärke und 8 ccm einer Lösung von 0,5 g Wismutsubnitrat in 100 ccm salzsäurehaltigem absolutem Alkohol auf helle Kirschrotglut. Nach 20 Minuten läßt man erkalten, hebt die dünne an der Oberfläche der Schmelze gebildete Gipsschicht ab, pulvert das Produkt und glüht es nochmals 20 Minuten bei derselben Temperatur. Zusatz anderer Schwermetall- oder Erdalkalisaze verändert die Stärke der Phosphoreszenz in mehr oder minder hohem Grade. So erzeugt beispielsweise Braunstein eine orangefarbene Phosphoreszenz oder man erhält aus 100 g Kalk, 30 g Schwefel, 10 g Stärke und 0,035 g Bleiacetat in alkoholischer Lösung stark grüngelb phosphoreszierende Massen usw.

Ein grün leuchtender Stein konnte mit Kupfersulfat oder aus 60 Tl. Strontiumthiosulfat, 12 ccm Wismutnitratlösung (0,5 : 100 Alkohol) und 6 ccm Urannitratlösung (0,5 : 100 Alkohol) erhalten werden. Ein rot leuchtender Stein wird beispielsweise hergestellt aus 40 Tl. Bariumcarbonat, 6 Tl. Schwefel, 1 Tl. Lithiumcarbonat, 0,02 Tl. Soda, 0,47 Tl. Rubidiumcarbonat; eine gelbe Masse wird nach **Becquerel** aus 40 Tl. Strontiumcarbonat, 6 Tl. Schwefel und 1 Tl. Lithiumcarbonat erhalten (**Vanino** und **Zumbusch** setzen noch 2 ccm einer Thornitratlösung 0,5 : 100 Wasser zu). Als Handelsartikel kommen bisher nur die violett leuchtenden Steine in Frage, da die anderen zu schnell verlöschen. So erhält man beispielsweise einen sehr langsam abklingenden, blau leuchtenden Stein aus 10 Tl. Calciumhydroxyd, 10 Tl. Strontiumcarbonat, 3 Tl. Schwefel, je 0,5 Tl. Kalium- und Natriumsulfat, 1 Tl. Lithiumcarbonat, 1 Tl. Stärke und je 1 ccm Wismut- und Rubidiumnitrat (0,5 : 100). Zur Herstellung eines gelb leuchtenden Steines verarbeitet man 20 Tl. Ätzkalk, 2 Tl. Stärke, je 0,5 Tl. Kalium- und Natriumsulfat und eine Lösung von 0,5 Tl. Wismutnitrat in 100 Tl. Alkohol. Man erhitzt alle diese Mischungen $^3/_4$ Stunden auf 1200° und regt das Leuchten der Steine durch strahlendes Sonnenlicht, Magnesium- oder Quecksilberlicht an. (**L. Vanino, Journ. f. prakt. Chem. 1905, 196** und **1906, 446.**)

Nach **D. R. P. 188 969** setzt man den wie üblich bereiteten Leuchtfarben oder Leuchtsteinen zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit noch Thalliumsalze zu, verarbeitet also z. B. 2 Tl. Calciumoxyd, 0,4 Tl. Kalium- oder Natriumsulfat oder 2 Tl. Schwefel und 0,15 Tl. Wismutlösung (1 g in 100 ccm Alkohol), 0,4 Tl. Stärke und 0,06 Tl. Thalliumlösung von derselben Stärke wie die Wismutlösung, und erhält auch so Präparate, die auf die schwächste Lichtquelle rasch und intensiv reagieren.

Über die Herstellung von Leuchtmassen unter Zusatz von Lithiumsalzen siehe **D. R. P. 187 194.** Man verwendet beispielsweise eine Mischung von 2 Tl. Calciumoxyd, 0,2 Tl. Lithiumsalz, 2,0 Tl. Schwefel, 0,2 Tl. Kalium- oder Natriumsulfat, 0,4 Tl. Stärke und 0,15 Tl. einer Wismutsalzlösung (1 g Wismutnitrat in 100 ccm Alkohol). Das Präparat leuchtet auch während einer langen Winternacht bis zum Morgen. Um der krümelig erhaltenen Masse steinartiges Aussehen und entsprechende Härte zu verleihen, trägt man sie in geschmolzenen Kalisalpeter ein und zerschlägt die nach dem Erkalten sehr hart gewordene Masse in steinartige Stücke.

Eine sehr langsam abklingende Leuchtmasse setzt sich zusammen aus 10 Tl. $Ca(OH)_2$, 10 Tl. $SrCO_3$, 3 Tl. S, 0,5 Tl. K_2SO_4, 1 Tl. Li_2CO_3, 1 Tl. Stärke und je 1 Tl. Wismut- und Rubidiumnitratlösung (0,5 : 100). (**Arch. d. Pharm. 1910, 616.**)

Zur Herstellung einer dauernd leuchtenden und strahlenden Masse mischt man die übliche Leuchtmasse, bestehend z. B. aus 1000 Tl. Calciumsulfid und 100 Tl. Bariumsulfid unter evtl. Zusatz von 100 Tl. Gummilösung mit 1000 Tl. Paraffinwachs und einer geringen Menge Phosphor. Die Präparate sind langanhaltend wirksam, wenn man Sorge trägt, daß keines der Bestandteile Sauerstoff enthält. (**D. R. P. 239 545.**)

Die Leuchtmasse des **A. P. 1 407 534** besteht aus einem innigen Gemenge von Zinksulfat, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Calciumsulfid und Bariumsulfid.

Nach **D. R. P. 295 186** werden Leuchtmassen auf Zifferblätter, Schilder u. dgl. wie folgt aufgetragen: Zunächst stellt man eine Druckform her, in welche die betreffende Zeichnung, Text usw. eingraviert wird. Die in fein gepulvertem Zustande mit Dammarlack und Lavendelöl, evtl. auch mit Farbstoffen gemischte Leuchtmasse wird in die Vertiefungen der Druckform eingetragen, worauf man die Druckform auf die Oberfläche einer Masse aus reiner Gelatine, die vorher mit reinem Glycerin gewaschen wurde, abdruckt. Die Leuchtmasse bleibt auf der Oberfläche der Gelatine zurück. Man bestreut nun die Gelatine mit feinem, reinem Weinsteinpulver, bestreicht das Zifferblatt usw. mit Zaponlack und preßt es auf den Gelatineabdruck. Die auf diese Weise vollständig übertragene Leuchtmasse kann schließlich noch mit einer Schutzschichte versehen werden.

Es sei hervorgehoben, daß diese Fixierungsmittel der Leuchtschirme und Leuchtplatten bis zu 75% der Leuchtkraft der Präparate vernichten. Besonders schädlich wirkt Gummilösung, aber verwendbar sind Dammarharzlösungen in Sprit, Aceton, Äther.

Nach **D. R. P. 254 871 dient eine solche mit Leim oder Klebmasse angeriebene Leuchtfarbe, deren phosphorescierendes Licht die Insekten in der Nacht anzieht, als Fangmittel für kriechende**

und fliegende Waldschädlinge, doch steht der allgemeineren Verwendbarkeit des Mittels bisher noch der hohe Preis im Wege.

Über die Anwendung dieser phosphorescierenden Firnisse für Anstriche auf Reklamewagen siehe **Zentr.-Bl. f. Wagenbau 1908, 181.**

Nach **E. P. 3916/85** wird ein wasserdichter, leuchtender Stein hergestellt durch Formen eines Gemenges von Zement mit leuchtendem Schwefelcalcium. Nach dem Trocknen tränkt man die Steine mit einer Lösung von Paraffin in Naphtha.

424. Phosphorescierendes (lichtempfindliches) Zink- (Magnesium-, Strontium-)sulfid.

Über Zinksulfid als weiße Mineralfarbe s. **[705]**, vgl. auch den Abschnitt „Zink" **[248 ff]**.

Das phosphorescierende Zinksulfid kommt in der Natur als hexagonal krystallisierende Zinkblendevarietät (Wurtzit) vor. Die Eigenschaft des Leuchtens ist besonders manchen natürlich vorkommenden gemischten Zinkblenden eigen, besonders jenen, die Bleiglanz. Baryt und Tetrahydrit enthalten. Beim Auflösen dieser Blenden in Säure hinterbleibt das Zinkmineral als unlöslicher Rückstand, der beim Reiben stark leuchtet, wenn die Säurebehandlung nicht zu lange gedauert hat. Auch beim Erhitzen über 1000° geht die Erscheinung oberflächlich, beim Rösten vollständig verloren. **(A. S. Eakel und W. J. Sharwood, Eng. Min. Journ. 1904, 1000.)**

Das aus gewöhnlicher Blende durch Erhitzen erhaltene künstliche Produkt hat besonders dadurch Bedeutung erlangt, daß es durch Röntgen- und Radiumstrahlen zu intensivem Leuchten angeregt wird. Diese sog. Sidot-Blende wurde schon früher je nach der Leuchtkraft pro 100 g mit 50—250 M. Goldwert bezahlt.

Die kräftigste Phosphorescenz erhält man unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des schwefelzinkhaltigen Materiales mit Schwefelzink, das durch rasches Erhitzen auf hohe Temperatur oder durch längeres Erwärmen auf niedere Hitzgrade an die Grenze zwischen dem amorphen und krystallinischen Zustande gebracht wurde. Bei der Leuchtwirkung spielt das Chlorion eine wichtige Rolle, da die Anwesenheit von Chloriden die Leuchtwirkung verstärkt und andererseits durch Waschen oder Reiben des fertigen Produktes die dünne chlorhaltige Schicht, die jedes Schwefelzinkteilchen umhüllt, entfernt wird, wodurch die Leuchtkraft abnimmt. Auch Spuren von Mangan üben einen bisher allerdings nicht erklärbaren Einfluß insofern aus, als dieser Zusatz die Fluorescenzfarbe verändert. **(Dougall, Stewart und Wright,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 197.)**

Über Herstellung des rötlichweißen, amorphen Magnesiumsulfides, das phosphorescenzfähig ist, und langsam abklingend, hellweiß leuchtet, über seine Reinigung durch Erhitzen im Vakuum oder durch Behandlung mit Halogenalkyl in ätherischer Lösung zur Entfernung des überschüssigen metallischen Magnesiums siehe **E. Tiede, Ber. 40, 1745.**

Zur Erzeugung eines Strontiumsulfidpräparates, das nach kurzer Belichtung (wenige Sekunden) sogar nur im diffusen Tageslicht im Dunkeln lange Zeit mit prächtigem, grüngelbem Schein phosphoresciert, erhitzt man eine sorgfältig bereitete Mischung von 100 Tl. Strontiumcarbonat, 30 Tl. Schwefel, 0,2 Tl. Mangansulfat, 2 Tl. entwässerter Soda und 0,5 Tl. Kochsalz auf Weißglut. Reines, wasserfreies Mangansulfat verleiht auch den Sulfaten des Zinks und Magnesiums die Eigenschaft, nach dem Glühen unter dem Einflusse elektrischer Entladungen rötlich zu phosphorescieren. **(J. R. Mowrelo, Compt. rend. 129, 1236.)**

Zur Herstellung von phosphorescierendem Schwefelzink fällt man nach **D. R. P. 66 605** ein reines Zinksalz mit Ammoniak im Überschuß, so daß das gefällte Zinkoxydhydrat in der Salmiaklösung wieder in Lösung geht und fällt die erhaltene Lösung durch Schwefelwasserstoff. Die Fällung mit Schwefelwasserstoff muß vollständig sein, ein Schwefelwasserstoffüberschuß darf jedoch nicht zur Verwendung gelangen. Nach vollzogener Fällung läßt man 12 Stunden stehen, dekantiert, wäscht das Schwefelzink mit destilliertem, kohlensäurefreiem Wasser, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und calciniert wie üblich, unter Vermeidung jeder Oxydation durch $^1/_2$stündiges Erhitzen auf Weißglut in einem Porzellantiegel, der selbst in einem mit Kohle gefütterten Ton- oder Graphittiegel steht. Die Masse wird nach dem Zerschlagen des erkalteten Tiegels gemahlen, sie phosphoresciert stark und wird mit den bekannten Bindemitteln verrieben, um als Malerfarbe Anwendung zu finden.

Zur Gewinnung lichtempfindlicher Schwefelzinkfarben erhitzt man Schwefelzink in Gegenwart anderer weiß gefärbter, schwer entfernbarer Sulfide (Alkalisulfide, Poly- und Hydrosulfide) mit etwas Kochsalz bis zur Rotglut. Die lichtempfindlichen Verbindungen lassen sich nun nicht mehr durch Auswaschen entfernen. **(F. P. 385 096.)**

Getrocknetes wasserhaltiges Zinksulfid erleidet übrigens vor dem Glühen keine Veränderung im Lichte, nach dem Glühen dunkelt es jedoch ebenso wie reine natürliche Blende und trocken hergestelltes Zinksulfid unter Umständen so stark nach, daß es im Sonnenlicht innerhalb weniger Minuten nahezu schwarz wird **[705]**. Diese Eigenschaft des Zinksulfides erscheint noch in keiner Weise ausgenützt worden zu sein, da man stets die Bildung eines möglichst lichtbeständigen Materiales anstrebte.

Zur Herstellung von hervorragend phosphorescierenden Körpern, die durch Licht, Kathoden-, Röntgen- oder Becquerelstrahlen oder durch mechanischen Druck zum intensiven Leuchten gebracht werden, vermischt man geglühtes Zinksulfid mit geringen Mengen Mangan- oder Kupfersulfid. Der Zusatz (auch Silber, Blei, Wismut, Zinn, Uran, Cadmium, nicht aber Metalle der Eisengruppe, sind geeignet) ist sehr gering und beträgt etwa 0,0001% des Zinksulfides. Das kupferhaltige Zinksulfid phosphoresciert grün; ein manganhaltiges Zinksulfid phosphoresciert gelbrot, und besonders durch Reiben oder Kratzen des Pulvers kann man ein starkes auch bei Tageslicht sichtbares Leuchten hervorrufen. Die Präparate lassen sich infolge ihrer leuchtenden Phosphorescenz und Funkenbildung bei leichter Reibung zu allerhand Leuchterscheinungen selbst unter brennbaren Flüssigkeiten verwenden. Die Masse aus Zink- und Mangansulfid eignet sich, da sie beim Schütteln im Dunkeln leuchtende Funken gibt, zu verschiedenen Effekten für Theater oder Kinderspielzeug. **(D. R. P. 163 648.)** Vgl. **H. Grüne, Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 3076.**

Bei der Herstellung selbstleuchtender Anstrichfarben, z. B. aus Radiumsalz und Zinksulfid, ist das Mischungsverhältnis von Wichtigkeit für die Dauer des Leuchtens. So leuchten z. B. Präparate, bei denen auf 1 g Zinksulfid 100 mg Radium kommen, 20 Jahre, solche, die die doppelte Menge Radiumsalz enthalten, nur halb so lang, allerdings auch wesentlich stärker. Zur Befestigung des Leuchtgemenges auf der Unterlage bringt man das Leuchtpräparat, das an Stelle des Radiums auch Radiothor oder Mesothor enthalten kann, trocken auf eine poröse ebenfalls trockene Unterlage und bewirkt erst dann die Bindung mittels eines passenden Fixiermittels. Es läßt sich so die gewünschte Schichtdicke dadurch genau einhalten, daß man die nötige Menge der wirksamen Substanz für eine gegebene Fläche und Schichtdicke ausrechnet und abwägt. **(D. R. P. 300 270) [321].**

Zur Herstellung leuchtender Celluloseprodukte, die man in Platten- oder Drahtform bringen kann, suspendiert man ein Leuchtstoffpulver wie Zinksulfid, Calciumsulfid, Bariumplatincyanür allein oder in Gemisch mit Radium- oder Mesothorsalzen in einer Lösung von Nitro- oder Acetylcellulose und verarbeitet dieses Gemenge wie in der Kunstseidetechnik üblich. **(F. P. 480 230.)**

Nach **Norw. P. 31 328** bestreicht man die Gegenstände zuerst mit einer Sidotblende oder Zinksulfid oder ähnliche Stoffe enthaltenden Leuchtmasse und trägt dann radioaktive in einer geeigneten Flüssigkeit gelöste Chemikalien auf **[321].**

Nach **A. P. 1 364 951** bestreicht man keramische Körper mit einem Teig aus Krystallen des leuchtenden Schwefelzinks **[424]** und einem Flußmittel und erhitzt in einem Muffelofen, bis letzteres schmilzt.

Aluminium und Tonerde.

Aluminiumoxyd, Tonerdeverbindungen.

425. Literatur und Allgemeines über Aluminium und Tonerde.

Deutschl. Bauxit (Kryolith) 1/2 1914 E.: 227 823; A.: 3 840 dz.

Berge, A., Die Fabrikation der Tonerde. Halle 1913. — Jurisch, Die Fabrikation der schwefelsauren Tonerde. Berlin 1904.

Über die Fortschritte bei der Gewinnung des Aluminiums, seiner Legierungen, der krystallisierten Tonerde, des Aluminiumcarbids, Magnesiums und der Alkalimetalle siehe **F. Peters, Glückauf 56, 437, 492 u. 514.**

Von der deutschen Bauxitgewinnung berichtet **Chem. Industrie 1921, Nr. 43.** Den Bauxitbergbau Oberhessen schildert **Hüffner, Chem.-Ztg. 1920, 785.** Über indischen Bauxit siehe die Berichte in **Chem.-Ztg. 1921, 347** und **1922, 89.**

Den Bauxitbergbau in Oberhessen beschreibt **E. Hüffner** in **Chem.-Ztg. 1920, 785.**

Das Aluminium = Al = 27,1 zählt zu den weitverbreitetsten Elementen, dessen Verbindungen etwa 8% der Erdoberfläche bilden. Die Aluminiumsilicate und -doppelsilicate, zu denen Lehm, Porzellanerde, Ton bzw. Feldspate und Glimmer gehören, enthalten das „Silbermetall" ebenso wie es den Grundbestandteil der Granaten und wertvollerer Edelsteine: Korund mit seinen Abarten, Rubin, Saphir und Smaragd, ferner der Türkise, darstellt. Die technisch wichtigsten Produkte sind jedoch außer den genannten Silicaten der Bauxit und der Kryolith, das sind krystallisiertes eisenhaltiges Tonerdehydroxyd bzw. Natriumaluminiumfluorid.

Im Altertum war unter den Tonerdeverbindungen nur der Alaun bekannt, den Paracelsus erstmalig näher beschrieb. Das Metall isolierte erst Wöhler, der 1828 Aluminiumchlorid mit Natriummetall reduzierte und damit die Grundlage für die fabrikatorische Herstellung des Aluminiums aus Aluminiumchlorid-Natriumchlorid (St. Claire Deville) schuf. Aber erst durch die Auffindung der schmelzflußelektrolytischen Methode gelang es, den Preis des Metalles von 300 M.

im Jahre 1856 unter den Kupferpreis auf 1,8 M. herunterzudrücken und das Schmuckmetall zu einem Verbrauchsmetall zu machen, dessen Weltproduktion dadurch von **330 t** im Jahre 1890 auf **70 000 t** (1913) stieg.

Das Metall vom Schmelzpunkt 658° und vom Siedepunkt 1800° (Verflüchtigungsbeginn im Vakuum bei 1100°) zählt mit seinem spez. Gewicht von 2,7 zu den Leichtmetallen. Diese Eigenschaft, ferner die Widerstandsfähigkeit des Metalles gegen Oxydation und Feuchtigkeit bedingen seine vielfache Verwendbarkeit. Dazu kommt, daß das Metall von verdünnter Schwefelsäure nur langsam, von Salpetersäure in der Kälte ebenfalls kaum angegriffen wird, da es in dieser Säure Passivität erlangt, ferner die leichte Legierbarkeit des Metalles, namentlich mit Kupfer und Magnesium, zu Bronzen bzw. zum sog. Magnaliummetall, die für den Apparate- und Flugzeugbau Bedeutung erlangt haben. Aluminium löst sich in Alkalilaugen und konzentriertem Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung und Aluminatbildung, ferner auch in Salzlösungen.

Aluminium-Eisen- und Aluminium-Stahlseile können wohl, wenn man auf die Zwischen- und Endverbindungen besonderes Augenmerk richtet, die Kupferseile ersetzen, sind jedoch teuerer. Reinaluminium eignet sich als Ersatz für elektrischen Leitungsdraht keinesfalls, es sei denn, daß es gelingt, dem Metall durch Legierung größere Härte und Elastizität zu verleihen. Als Kupferersatz für Anfertigung von Starkstromleitungen kommt das Aluminium jedoch auch dann nur in Zeiten der Kupfernot in Betracht. **(E. G. Fischinger, Elektrotechn. J. 40, 393.)**

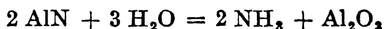
Unter den Verbindungen des Aluminiums haben technische Bedeutung: die Halogenide, unter ihnen das als Katalysator wichtige Aluminiumchlorid und das Fluorid AlF_3, das komplexe Säuren bzw. Salze solcher Säuren, z. B. den Kryolith Na_3AlF_6, bildet, das Aluminiumoxyd, die reine Tonerde, Al_2O_3 (Edelsteine), ausgezeichnet durch seine Härte (Schleif- und Poliermittel), wertvoll wegen seiner Beziehungen zur Goldschmidtschen Thermitreaktion, ferner die Aluminiumhydroxyde, technisch wichtig wegen ihrer Eigenschaft der Farblackbildung und als Muttersubstanzen der Aluminate, z. B. $(AlO_2)_2 \cdot Me \ldots Me = Zn, Fe, Mg$ usw., und die Aluminiumschwefelverbindungen, unter ihnen das Sulfid Al_2S_3 (durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Schwefel erhaltbar) und das Sulfat (Papierleimung **Bd. II [135]**, wasserdichte Stoffe **Bd. II [314]**), der Grundkörper der Alaune (Kalialaun: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$, K ersetzbar durch Na, Ag, Tl, Al durch Fe, Mn, Cr oder andere dreiwertige Metalle), hinsichtlich ihrer technischen Verwertbarkeit schon seit langer Zeit bekannt. In neuerer Zeit sind die Verbindungen des Aluminiums mit Kohlenstoff und Stickstoff die Carbide und Nitrite, letztere wegen ihrer Beziehungen zur Ammoniaksynthese, bedeutungsvoll geworden. **(Bd. IV [165 ff])**. Die Aluminiumsilicate bilden schließlich die Grundlage der Tonwaren-, Porzellan-, Zement- und Kunststeinindustrie und geben dadurch, daß dieses Gebiet zu den wichtigsten der chemischen Technik zählt, Anlaß zur Einreihung des Aluminiums in diesen II. Abschnitt des ersten Bandes des vorliegenden Werkes.

Die Darstellung des metallischen Aluminiums ist mit der Gewinnung reiner Tonerde eng verknüpft, die ihrerseits früher (bis etwa 1870) aus Alaunschiefer, später aus Kaolin und Alunit, auch aus Kryolith gewonnen wurde, heute fast ausschließlich aus Bauxit, dem tonerdereichsten, vor allem in Frankreich, Ungarn, Istrien, aber auch in Deutschland (Vogelsbergbasalt) vorkommenden Gemisch von Tonerdehydrat, Eisenhydroxyd und Kieselsäure erzeugt wird. Der Bauxit, $Al_2O_3 \cdot H_2O + 2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ + Kieselsäure, enthält etwa 50—70% Tonerde, 1—20% Eisenoxyd, 2—20% Kieselsäure (neben Titansäure) und 10—20% Wasser. Er wird mit Schwefelsäure, nach neuer Arbeitsweise mit Natronlauge unter Druck aufgeschlossen (da die sauere Methode kein völlig eisenfreies Produkt ergibt) und man erhält so Tonerdesulfatlaugen, die nach dem Klären und nach Behandlung mit Oxydationsmitteln (zur Ausfällung des mitgelösten Eisenoxydes) direkt zum Handelssulfat mit rund 15% Al_2O_3 eingedampft werden. Man erzeugt lösliches Natriumaluminat auch trocken durch Glühen des Bauxits mit Soda (Deville-Pechineyprozeß) vornehmlich aber wie gesagt naß (Bayer) durch Erhitzen des Gesteinsmehles mit konzentrierter Natronlauge unter 3—5 Atm. Druck auf 150—170°, zersetzt es durch anhaltendes Rühren zu dem leicht filtrierbaren Hydrat $Al(OH)_3 \cdot 3\,aq$, das völlig eisenfrei ist und nur Spuren Kieselsäure enthält, und verwandelt es durch Glühen in Aluminiumoxyd.

Der Kryolith (Grönland oder künstlich **[434]**), den man durch Erhitzen mit Calciumcarbonat in Flammöfen zu einer wie Bauxit verarbeitbaren Masse, bestehend aus Natriumaluminat und Calciumfluorid, verglühen kann, ist für die Tonerdegewinnung zu teuer, doch dient er noch als Schmelzbad für die Tonerde. Weißer Ton (Bolus, Kaolin) von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, mit rund 40% Al_2O_3, der ebenfalls als Ausgangsmaterial für Aluminiumoxyd in Betracht kommt, wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen und liefert ein geringwertiges Tonerdesulfat für die Papierleimung; das Rohmaterial ist überdies so kieselsäurereich, daß seine Verarbeitung auf Tonerde durch die Verluste (im Rückstand bleiben bis zu 15% Al_2O_3 !) wenig wirtschaftlich ist.

Schließlich käme als Ausgangsmaterial für die Tonerde noch Aluminiumnitrid in Betracht, das als reiner Stickstoffdünger zu teuer und dessen Herstellung nur dann rentabel ist, wenn man neben dem Ammoniak noch Aluminiumoxyd gewinnt. **Bd. IV [166]**. So erhitzt man z. B. zur Herstellung reiner Tonerde Bauxit mit Kohle in Gegenwart von Stickstoff oder Luft bis zur Verdampfung der flüchtigen Fremdkörper und zersetzt das gebildete

Nitrid, das bis zu 34% Stickstoff enthält, also chemisch rein ist, mit Wasser unter Druck und erhält so entsprechend der Gleichung



$$2\,AlN + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + Al_2O_3$$

reine Tonerde neben Ammoniak als Nebenprodukte. (Erstes Patent der **Serpek**schen Ammoniaksynthese.) Eisenhaltiges Tonerdematerial liefert auch eisenhaltiges Nitrid, dem man jedoch das Eisen mit schwachen Säuren oder Chlor leicht entziehen kann. Oder man entfernt das Eisen magnetisch oder kocht das Nitrid mit Alkali, wobei man neben Ammoniak die Tonerde als Aluminat erhält. **(D. R. P. 246 419.)**

Jedenfalls ist die Reinheit der Tonerde und daher auch der Ausgangsmaterialien zu ihrer Herstellung von grundlegender Bedeutung für den Aluminiumprozeß, nicht nur deshalb, weil es keine befriedigende Methode zur Reinigung des Metalles gibt **[438]**, sondern auch aus Gründen der Ausbeutesteigerung, da beispielsweise bei Verwendung eines kieselsäurereichen Bauxits bei seiner trockenen oder nassen Aufschließung durch Bildung der Verbindung $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 9\,aq$ Tonerdeverluste entstehen.

Über die Entfernung von Silicium aus basischen Aluminiumsilicaten mit Kryolith als Flußmittel und die Darstellung des Aluminiums nach den Grundsätzen: Verschmelzen auf Silicium, Aufschließen der Endschlacke mit Natronlauge unter Druck oder Rösten mit Soda, Auslaugen des Natriumaluminates, Fällung von Aluminiumhydroxyd, Filtration, Trocknen und Rösten des Hydroxyds und schließlich Elektrolyse des Aluminiumoxyds, siehe **K. Gröppel, Metallurgie 1910, 59.**

Von weiteren zusammenhängenden Arbeiten seien erwähnt: **G. Trauter, Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 228; J. Bronn, ebd. 1901, 844 u. 868.**

Über die Technologie der Aluminiumverbindungen und die Aufarbeitung der Tone und des Bauxits zu schwefelsaurer Tonerde, weiter zu eisenfreiem Aluminiumoxyd, Tonerdeacetat, -sulfat usw. siehe ferner **F. Ruß** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 943.** — Verf. bespricht die verschiedenen Aufschließungsmethoden des Bauxits nach den Verfahren von **Hauser, Glaser, Le Chatelier, Morin, Peniakoff, Klemm, Bayer** und **Muth** und bringt die Schemata dieser verschiedenen Aufbereitungsweisen. Vgl. **W. v. Escher, Chem. Ztg. 1918, 353 u. 361.**

In den folgenden Kapiteln finden sich die Vorschriften zum Aufschließen tonerdehaltiger Stoffe, namentlich des Bauxits, durch die Reduktionsschmelze **(Peniakoff)**, mittels Schwefelsäure **(Grießheim)** und anderer Säuren, schließlich durch alkalische Naß- **(Bayer)** und Trockenbehandlung. Der Aluminiumnitridprozeß bleibt im Zusammenhang mit den Ammoniaksyntheseverfahren dem Kunstdüngerabschnitt des IV. Bandes vorbehalten.

Über das Aluminium auf dem Weltmarkte siehe **Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 357.**

Aluminium-Weltproduktion 1910—1920 (in 1000 t).

	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
Ver. Staaten von Amerika	16,1	20,5	40,8	44,9	63,1	90,7	102,0	81,6	87,3
Kanada	3,5	5,9	6,8	8,5	8,5	11,8	15,0	15,0	12,0
Deutschland, Österreich, Schweiz	8,0	12,0	15,0	12,0	20,8	26,0	34,0	31,5	31,2
Frankreich	9,5	18,0	10,0	6,0	9,6	11,1	12,0	15,0	15,0
England	5,0	7,5	8,0	6,0	4,0	6,0	14,0	8,1	8,0
Italien	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	1,7	1,7	1,7	1,7
Norwegen	0,9	1,5	2,5	3,5	16,0	18,0	18,0	3,1	5,6
Weltproduktion	43,8	68,2	84,0	81,8	123,1	165,3	196,7	156,0	160,8

Aluminium-Weltverbrauch.

	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
Ver. Staaten von Amerika	21,7	32,8	35,9	45,3	62,6	78,1	88,0	85,0	101,0
Frankreich	5,4	7,0	7,7	4,3	8,3	11,7	19,2	16,9	14,5
England	2,7	5,0	6,0	5,0	4,0	5,5	11,0	9,0	11,0
Italien	0,9	1,0	1,0	1,0	1,2	2,0	2,0	1,9	2,0
Andere Länder	13,5+	21,0	33,0	24,0	45,0	66,9	75,8	41,8	35,2
Japan	—	—	—	—	—	—	—	1,5	2,0
Weltverbrauch	44,2	66,8	83,6	79,6	121,1	164,2	196,0	156,1	165,7

Die Aluminiumfabriken verfügten 1911 insgesamt über 300 000 PS, mit denen sie nahezu 47 000 t Aluminium erzeugten. Wenige Jahre später produzierten die Vereinigten Staaten allein 75 000, Frankreich und Schweiz je 20 000, Norwegen 16 000, England 12 000 und Italien 7000 t Aluminium pro Jahr. 1890 betrug die Weltproduktion 1000 t.

Die Aluminiumeinfuhr nach Japan betrug 1913 30 140 kg; 1916 76 250 kg; 1917 96 100 kg; 1918 89 600 kg; 1919 154 500 kg; die daraus in 44 japanischen Fabriken hergestellten Aluminiumwaren wurden teils im Inland verbraucht, teils nach China und Indien ausgeführt.

426. Aufschließung tonerdehaltiger Stoffe: Reduktionsschmelzen mit Sulfaten und Kohle.

Zur Gewinnung reiner, namentlich eisen- und kieselsäurefreier Tonerde leitet man den Aufschließungsprozeß in dem gewünschten Sinne oder reinigt nachträglich die gewonnenen Aluminiumsalz- oder Aluminatlaugen vor der eigentlichen Ausfällung. Es wurde auch vorgeschlagen, das Ausgangsmaterial einer Vorbehandlung zu unterwerfen.

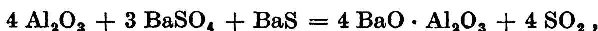
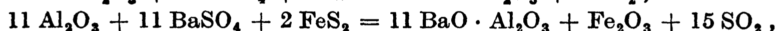
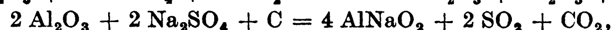
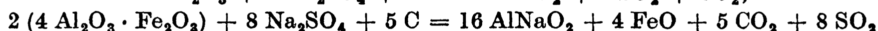
Zur Enteisenung von Ton, Bauxit oder Flußspat behandelt man das rotglühende Material mit Kohlenoxyd und Chlor, so daß das Eisen als Chlorid absublimiert. **(D. R. P. 40 393.)**

Zur Reinigung von Bauxit erhitzt man das Material vor der eigentlichen reduktiven Schmelzung, ohne es zu schmelzen, zur Reduktion der Verunreinigungen mit Kohle, ev. auch unter Zusatz von Eisen gleichmäßig im elektrischen Ofen, läßt dann abkühlen und schmilzt nun erst zur Abscheidung der reduzierten Verunreinigungen. **(D. R. P. 143 901.)**

Zur Reinigung tonerdehaltiger Substanzen schmilzt man das Material bis zur weitgehenden Reduktion der Tonerde mit Kohlenstoff und oxydiert nach Abscheidung der reduzierten Verunreinigungen die Tonerdereduktionsprodukte mit einem festen Oxydationsmittel im elektrischen Ofen. **(Norw. P. 31 322.)**

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Tonerde und kohlensauren Alkalien durch Glühen von Kohle, Sulfat, Bauxit und Eisenoxyd ist in **D. R. P. 7256** beschrieben. Durch Auslaugen des gefritteten Glühproduktes erhält man Alkalialuminat in Lösung, die man vom Schwefeleisen abgießt und mittels kohlensäurehaltiger Feuergase in Tonerdehydrat und Soda- bzw. Pottaschelauge zerlegt.

Die Herstellung von Alkalialuminaten bzw. Bariumaluminat aus Bauxit und Natriumsulfat bzw. Schwerspat und Sulfid und Kohle im Sinne der Gleichungen


$$4\,Al_2O_3 + 3\,BaSO_4 + BaS = 4\,BaO \cdot Al_2O_3 + 4\,SO_2\,,$$

$$11\,Al_2O_3 + 11\,BaSO_4 + 2\,FeS_2 = 11\,BaO \cdot Al_2O_3 + Fe_2O_3 + 15\,SO_2\,,$$

$$2\,Al_2O_3 + 2\,Na_2SO_4 + C = 4\,AlNaO_2 + 2\,SO_2 + CO_2,$$

$$2\,(4\,Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) + 8\,Na_2SO_4 + 5\,C = 16\,AlNaO_2 + 4\,FeO + 5\,CO_2 + 8\,SO_2$$

ist in **D. R. P. 93 857** und **93 952** beschrieben.

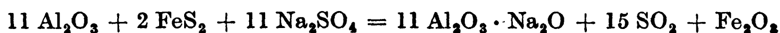
Zur Darstellung von Bariumaluminat und Alkalialuminat brikettiert man Schwerspat- und Bauxitmehl unter Zusatz von Kohle oder Teer, röstet die Formlinge bei starker Rotglut, extrahiert mit Wasser Bariumaluminat und setzt dieses mit Alkalisulfat zum Alkalialuminat um. **(D. R. P. 19 767.)**

Nach einem umständlichen Verfahren der Alkalialuminatgewinnung soll man tonerdehaltige Stoffe je nach ihrem durch Analyse genau festzustellenden Gehalt an Einzelbestandteilen mit Kohle, Alkalisulfat, Eisenoxyd und Kalk glühen. Ein Bauxit, der auf 100 Tl. Tonerde etwa 20 Tl. Kieselsäure enthält, müßte einen Glühzuschlag von 175% Kali- oder 140% Natronsulfat, 80% Eisenoxyd, 40% Kohle und 45% Kreide erhalten. Bei richtiger Ausführung der Arbeit soll man völlig reine, direkt zur Aluminiumfabrikation verwendbare Tonerde und auch reine Nebenprodukte erhalten können. **(D. R. P. 62 265.)**

Es wurde auch vorgeschlagen, die natürlichen Tonerdesilicate mit Kalkstein oder Dolomit bei Gegenwart von Soda oder Sulfat und Kohle auf helle Rotglut zu erhitzen und das mit Wasser extrahierte Alkalialuminat wie üblich in Tonerdehydrat und Soda zu zerlegen. **(D. R. P. 12 947.)**

Auch durch Glühen des Bauxits mit Natriumsulfat, Calciumcarbonat, Kohle und Flußspat erhält man ein Produkt, aus dem man nach dem Auslaugen und Abscheiden des Eisens Tonerdehydrat gewinnen kann. **(A. P. 328 477 und 328 478.)**

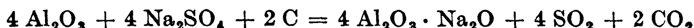
Nach dem Verfahren von **Peniakoff** erhitzt man Bauxit, Pyrit, Kohle und Sulfid oder Sulfat und erhält so


$$11\,Al_2O_3 + 2\,FeS_2 + 11\,Na_2SO_4 = 11\,Al_2O_3 \cdot Na_2O + 15\,SO_2 + Fe_2O_3$$

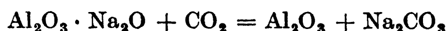
oder


$$4\,Al_2O_3 + 3\,Na_2SO_4 + Na_2S = 4\,Al_2O_3 \cdot Na_2O + 4\,SO_2$$

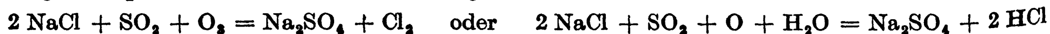
oder:


$$4\,Al_2O_3 + 4\,Na_2SO_4 + 2\,C = 4\,Al_2O_3 \cdot Na_2O + 4\,SO_2 + 2\,CO_2$$

und weiter durch Zersetzung der Aluminatlaugen mit Kohlensäure nach der Gleichung


$$Al_2O_3 \cdot Na_2O + CO_2 = Al_2O_3 + Na_2CO_3$$

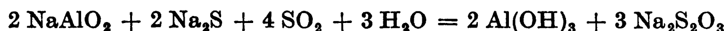
einerseits Krystallsoda bzw. indirekt Ätznatron und andererseits Tonerdehydrat oder calcinierte Tonerde. Die in den ersten Operationen freiwerdende schweflige Säure dient dann nach dem Hargrevesprozeß im Sinne der Gleichungen


$$2\,NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2 \quad \text{oder} \quad 2\,NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

zur Erzeugung von Salzsäuregas bzw. Chlor. Der Unterschied dieses Verfahrens vom Leblancprozeß besteht demnach in der Erzeugung wertvoller sulfidfreier Rohaluminate, die auch kein Eisen enthalten. **(Bronn, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 853.)**

Zur gleichzeitigen Darstellung von Tonerde und Alkalithiosulfat glüht man ein inniges Gemenge von Bauxit mit Alkalisulfat und Kohle in einem solchen Verhältnis, daß ein Mehrfaches derjenigen Menge, die zur Bildung von Alkalialuminat notwendig ist, zur Anwendung kommt,

laugt die Glühmasse mit Wasser aus und behandelt die geklärte Lösung in der Wärme mit schwefliger Säure, wobei nach der Gleichung

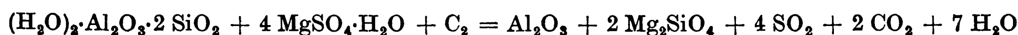


$$2\,NaAlO_2 + 2\,Na_2S + 4\,SO_2 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,Na_2S_2O_3$$

die Tonerde ausfällt und eine Lösung entsteht, aus der man das Thiosulfat auskrystallisieren läßt. Durch Oxydation des Rückstandes, der Alkali und Schwefel enthält, mit Luft, Auslaugen der Masse mit Wasser und Krystallisierenlassen, gewinnt man weitere Mengen Thiosulfat. Zweckmäßig arbeitet man mit einem Überschuß von etwa 200% Natronsulfat, erzielt so in einer Glühoperation die völlige Aufschließung des Bauxits. **(D. R. P. 180 554.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens fällt man die Tonerde aus der Glühmassenlauge statt mit schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoffgas. **(D. R. P. 185 030.)**

Zur Herstellung von Tonerdehydrat glüht man Bauxit im Gemenge mit Natriumsulfat oder anderen schwefelhaltigen Verbindungen des Natriums, ferner mit Eisenoxyd, Kalk und überschüssiger Kohle in einem Mengenverhältnis, daß eine in Natriumsulfhydrat unlösliche Calcium-Eisen-Schwefelverbindung etwa $CaFeS_3$ entsteht, während der Gehalt an Natron zur vorhandenen Tonerde sich wie 2 : 1 verhalten soll. Das Reaktionsprodukt wird dann durch Natriumsulfhydratlösung ausgelaugt. **(D. R. P. 230 118.)**

Zur Aufschließung natürlicher Aluminiumsilicate erhitzt man sie mit zur Bildung neutraler Silicate ausreichenden Mengen von Magnesium- oder Calciumsulfat und Reduktionsmitteln evtl. unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf auf 900—1300°. Man erhält so aus Ton, Kieserit und Reduktionsmitteln



$$(H_2O)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 4\,MgSO_4 \cdot H_2O + C_2 = Al_2O_3 + 2\,Mg_2SiO_4 + 4\,SO_2 + 2\,CO_2 + 7\,H_2O$$

unter Schwefeldioxydabspaltung einen aluminiumoxydhaltigen Glührückstand, der, mit Natronlauge unter Druck erhitzt, leichtlösliches Natriumaluminat liefert. Als Reduktionsmittel dienen Sägemehl, gebrauchte Lohe, Hartpechpulver, Erdölrückstände oder auch Wassergas, Kokereiabgase usw. **(D. R. P. 300 092.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Erdalkalisulfate durch die -carbonate oder -hydroxyde, wobei ebenfalls nur die Kieselsäure der Aluminiumsilicate an das Erdalkalioxyd gebunden wird und das Röstprodukt dann nur noch freies extrahierbares Aluminiumoxyd enthält. **(D. R. P. 300 684.)**

Zur Verarbeitung von tonerde- und kieselsäurehaltigem Gut mischt man 1 Mol. des Materials mit 2 Mol. Gips und erhitzt bis zur beginnenden Rotglut, so daß Entwicklung von Schwefeldioxyd noch nicht stattfindet und ein Glührückstand von 2 Mol. Calciummetasilicat und 1 Mol. auslaugbarem basischen Aluminiumsulfat entsteht. **(D. R. P. 322 844.)**

Die Reinigung von Bauxit ist ferner in **A. P. 1 379 414** beschrieben.

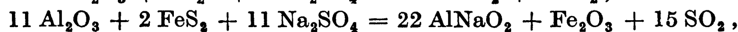
427. Andere Reduktionsmittel.

Zur Gewinnung von Pottasche und Soda neben reinem Tonerdehydrat und Salzsäure, ferner von Alkalialuminaten und Schwefel glüht man Alkalisulfate, -aluminate oder -chloride, z. B. Bauxit im Gemenge mit Alkalisulfat, im Wassergasstrom und leitet die durch Verbrennung des entstandenen Schwefelwasserstoffes erhaltene schweflige Säure in eine Mischung von Tonerdehydrat und Kochsalz, so daß Alkalisulfat und Salzsäure erhalten werden. **(E. P. 4311/1891.)**

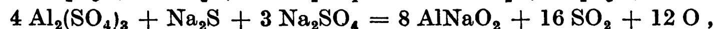
Das Alkalialuminat kann man ferner durch Glühen von Bauxit oder Aluminiumsulfat mit Alkalisulfat bei Gegenwart von Schwefelalkalien oder Pyriten erhalten, wobei die entwickelte schweflige Säure zwecks Wiedergewinnung von Alkalisulfat neben Chlor mit Luft gemischt oder in Gegenwart von Bariumsuperoxyd auf Kochsalz zur Einwirkung gebracht wird. Die Reaktionen werden durch die Gleichungen



$$4\,Al_2O_3 + Na_2S + 3\,Na_2SO_4 = 8\,AlNaO_2 + 4\,SO_2\,,$$



$$11\,Al_2O_3 + 2\,FeS_2 + 11\,Na_2SO_4 = 22\,AlNaO_2 + Fe_2O_3 + 15\,SO_2\,,$$



$$4\,Al_2(SO_4)_3 + Na_2S + 3\,Na_2SO_4 = 8\,AlNaO_2 + 16\,SO_2 + 12\,O\,,$$



$$11\,Al_2(SO_4)_3 + 2\,FeS_2 + 11\,Na_2SO_4 = 22\,AlNaO_2 + 48\,SO_2 + Fe_2O_3$$

ausgedrückt. **(D. R. P. 80 063.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens dampft man die durch Laugung des aus Bauxit, Alkalisulfat und Schwefelverbindungen erhaltenen Rohaluminates gewonnene Lösung ein, erhitzt sie mit Teer oder Kohle und setzt die zerkleinerte calcinierte Masse Schwefeldämpfen aus, solange noch Schwefelsäure- oder Kohlensäuregasentwicklung stattfindet. Das geschmolzene Produkt kann dann elektrolytisch auf metallisches Aluminium verarbeitet werden. **(D. R. P. 94 845.)**

Nach **Norw. P. 32 205** schließt man alkali- und tonerdehaltige Gesteine mit Schwefeldampf bei hohen Temperaturen auf.

Zur Abscheidung der Kieselsäure aus tonhaltigen Stoffen verkokt man organische Stoffe wie Melasse, Zucker, Stärkemehlabfälle usw. im Gemenge mit den tonhaltigen Stoffen bei so niederer Temperatur, daß keine färbenden und riechenden Produkte auftreten, das gebildete Tonerdesulfat nicht reduziert wird, und daß die Kieselsäure Umwandlung aus dem gallertigen in den körnigen Zustand erfährt, so daß sie von dem gebildeten Tonerdesulfat leicht getrennt werden kann. Die organischen Stoffe werden zweckmäßig vorher mit der zum Aufschließen

nötigen Schwefelsäuremenge auf 90—100° erhitzt und dann erst auf die tonigen Stoffe zur Einwirkung gebracht. **(D. R. P. 87 908.)**

Ein ähnliches Verfahren hat die Gewinnung von Salzsäure und Alkalialuminiumsilicat zum Ziel. Man erhitzt hier jedoch ein Gemisch von Kochsalz, Tonerderohstoff und Kieselsäure mit Holzkohle, Kohlenschiefer, Sägespäne, Weinsäure, Natriumcarbonat oder einem anderen kohlenstoffhaltigen Material, in Mischung angeteigt und brikettiert, in einer Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre auf 900—1500°. **(D. R. P. 318 030.)**

Zur Reinigung von Bauxit erhitzt man ihn unter Verwertung der Eigenschaft des Aluminiumcarbids, die Verunreinigungen der Tonerde zu reduzieren, sowie der Tatsache, daß Silicium die Absorbierung großer Kohlenstoffmengen durch Eisen und Titan verhindert, mit Kohle in starkem Überschuß über die zur Reduktion des Eisens, Siliciums und Titans erforderliche Menge, schmilzt die Masse im elektrischen Ofen und wandelt so einen beträchtlichen Teil der Tonerde in Aluminiumcarbid um. Dieses löst sich in der geschmolzenen Tonerde auf und reduziert sie zusammen mit dem Kohlenstoff, während das Silicium im reduzierten Metall die Aufnahme übermäßiger Kohlenstoffmengen verhindert. Die reduzierten Metalle werden aus dem Aluminiumcarbidbade abgezogen, dieses selbst wird dann zur Gewinnung der reinen Tonerde mit einem Luftstrom behandelt. **(A. P. 960 712.)**

Zur Herstellung reiner Tonerde aus Bauxit schmilzt man das Material unter Zusatz von Kohle reduzierend im elektrischen Ofen, bis neben dem Eisenoxyd auch die Kiesel- und die Titansäure reduziert sind, wobei sich das gebildete Silicium und Titan mit dem durch Reduktion erhaltenen oder zu diesem Zweck zugefügten Schwermetall zu einer geschmolzenen Legierung zusammenballt, die man von der gereinigten Tonerde abtrennt. Man erhitzt z. B. geglühten Ton und Hämatit mit Zuschlag von Kohle im elektrischen Ofen und erhält so beim erstmaligen Verschmelzen ein Ferrosilicium mit 49,3% Si und eine Tonerde, die noch 13,4% Kieselsäure enthält. Beim zweiten Verschmelzen dieser Tonerde mit Hämatit resultierte ein Produkt, das nur noch 0,52% Kieselsäure enthielt und nach der magnetischen Entfernung des Eisensilicides bei der Elektrolyse im Kryolithbad mit 70% Stromausbeute Aluminium ergab. Die Reduktionskohle kann ganz oder teilweise durch Aluminium ersetzt werden. Falls die vorhandene Eisenmenge zur Silicid- bzw. Titanitbildung nicht ausreicht, setzt man das fehlende Eisen zu. **(D. R. P. 135 553.)** Vgl. **M. Moldenhauer, Metallurgie 1909, 14.**

Zur Erzeugung von Aluminium erhitzt man Bauxit oder Kaolin mit Kohle in einem Gebläseofen, dessen Temperatur in der Schmelzzone durch wärmeren Wind oder durch Blasen mit Luft, der durch Verflüssigung ein Teil ihres Stickstoffes entzogen ist, höher als in einem Eisengebläseofen gehalten wird, und erhält, da die Kieselsäure fast sämtlich reduziert wird, Eisen-Aluminium-Silicium als Schmelzprodukt, das nach der Gleichung



$$FeSiAl_4 + 3\,SiO_2 = FeSi_3 + 2\,Al_2O_3$$

mit Kieselsäure bei hoher Temperatur behandelt, eine Schlacke von reinem Aluminiumoxyd und Ferrosilicium liefert. Die Aluminiumlegierung wird dann nach der Gleichung



$$2\,Al + 3\,FeS = Al_2S_3 + 3\,Fe$$

durch Eisensulfid in Aluminiumsulfid verwandelt, das sich bequemer und billiger als das Oxyd zu Aluminium reduzieren läßt. **(A. P. 938 634.)**

Zur Aufschließung von Ton, Bauxit oder ähnlichen tonerdehaltigen Mineralien behandelt man diese bei Gegenwart von Kohle als Reduktionsmittel in der Hitze mit trockenem Chlor. Die gebildeten gasförmigen Chloride werden durch Kondensation getrennt und in eine Aluminiumschmelze gebracht, wobei das Aluminiumchlorid als reines Gas entweicht und nun elektrolytisch zerlegt werden kann, während das Siliciumtetrachlorid sich mit dem geschmolzenen Metall zu Silicium und Aluminiumchlorid umsetzt. Letzteres wird ebenfalls elektrolytisch zerlegt. **(Norw. P. 31 385.)**

428. Aufschließung mit Schwefelsäure, schwefliger Säure, Sulfaten.

Über die Aufschließung des Bauxits durch siedende 5grädige Schwefelsäure und die Enteisenung der erhaltenen dekantierten Tonerdesulfatlösung mittels eingehängter Zinkplatten siehe **E. P. 771/1878.**

Man kann den Bauxit auch zur Gewinnung eisenfreier Aluminiumsalze in Schwefelsäure lösen, die Lösung verdünnen, das Eisen auf geeignete Weise oxydieren und je nach dem Eisengehalt der Lauge noch Bauxit zusetzen, so daß diese schließlich nach häufigem Umrühren während 25 Tagen vom Bodensatz abgezogen völlig eisenfrei ist. **(E. P. 1189/1889.)**

Eisenfreies Aluminiumsulfat erhält man auch durch Verrühren von Bauxitmehl mit 45grädiger Schwefelsäure bei 90°, Verdünnen der Masse nach Beendigung der heftigen Reaktion und folgende Umsetzung der erhaltenen Sulfatlösung mit Bauxit und einem Kalisalz, und zwar am besten Alaun. Nach etwa 14 Tagen ist dann die über dem Niederschlag befindliche Aluminatlösung völlig eisenfrei. Wenn nicht alles vorhandene Eisen als Oxyd vorliegt, muß man während der Behandlung Salpetersäure oder ein anderes Oxydationsmittel zusetzen. **(D. R. P. 55 173.)**

Bei Herstellung eisenfreier Tonerdeverbindungen durch Aufschließen mit überschüssiger kochender Schwefelsäure löst man das erhaltene eisenarme Produkt zur völligen Entfernung

des Eisens in heißer Schwefelsäure und läßt erkalten, wodurch sich das Aluminiumsulfat ausscheidet, während das Eisen gelöst bleibt. **(D. R. P. 232 563.)**

Auch Aluminiumschlacken oder -rückstände können zur Gewinnung von eisenfreiem Tonerdesulfat sauer aufbereitet werden. Man wäscht das Material zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser, entzieht ihm dann mit verdünnter Schwefelsäure das Eisen, löst den Rückstand in überschüssiger starker Schwefelsäure, sättigt den Säureüberschuß durch Zusatz von bereits vom Eisen befreitem Material ab und läßt das Aluminiumsulfat aus der konzentrierten Flüssigkeit krystallisieren. **(A. P. 1 176 292.)**

Zur Gewinnung von pulverförmigem Tonerdesulfat behandelt man Ton- oder Bauxitpulver mit 62—66grädiger zerstäubter Schwefelsäure bei etwa 150—200° und erhält ein Gemenge von fertiger schwefelsaurer Tonerde, abgeschiedener Kieselsäure und unaufgeschlossenen Teilen. Dieses Produkt läßt sich direkt zur Wasserreinigung oder in der Papierfabrikation verwenden oder man laugt die Masse mit Wasser aus und konzentriert die Lauge nach Filtration von den unlöslichen Teilen. **(D. R. P. 312 960.)**

Nach **J. Milbauer** und **F. Skutil** werden eisenreiche Kaoline vor der Verarbeitung auf eisenarme Alaune bzw. Aluminiumsulfat zweckmäßig unter Luftabschluß im Gemenge mit Sägemehl bei 700° calciniert, wobei das Eisen zweiwertig wird und bei der Krystallisation in den Mutterlaugen bleibt. Man schließt dann mit 50grädiger Schwefelsäure auf, bis die Entwicklung von weißen Dämpfen beendet ist, laugt aus, versetzt die Lauge zwecks besserer Filtration von den Eisenoxydsalzen nach deren Fällung als Berlinerblau mit Infusorienerde und gelangt so zu nahezu eisenfreien Produkten. **(Chem.-Ztg. 1918, 525.)**

Zur Gewinnung von reinem Tonerdehydrat und Aluminiumsulfat schließt man das Tonerdemineral mit Schwefelsäure auf, reduziert das Produkt mit Schwefeldioxyd oder Sulfiten, fügt die berechnete Menge Ammoniumsulfat zu, behandelt den entstandenen Ammoniakalaun mit Ammoniak und entzieht der Tonerde das rückgebildete Ammoniumsulfat durch Extraktion mit Wasser. **(Norw. P. 32 204.)**

Eisenhaltiger Ton wird zur Gewinnung eisenfreien Tonerdesulfats nach **Norw. P. 32 490** mit Schwefelsäure aufgeschlossen, worauf man die Sulfate des Eisens und Aluminiums auf Grund ihrer verschiedenen Spaltbarkeit beim Calcinieren trennt. Man gewinnt so die an Eisen gebundene Schwefelsäure zurück und laugt das Aluminiumsulfat aus dem calcinierten Rückstande mit Wasser aus.

Zur Gewinnung reiner Tonerde aus Tonmaterialien schließt man 100 Tl. 30% Tonerde enthaltenden Ton mit 115 Tl. 16grädiger Schwefelsäure völlig auf, verdünnt mit 150 Tl. Wasser, filtriert heiß, fällt mit 162 Tl. 20proz. Ammoniakwasser, saugt den Niederschlag ab, löst ihn in 200 Tl. heißer Natronlauge vom spez. Gewicht 1,1, filtriert abermals und scheidet die Tonerde nach weiterer evtl. Verdünnung in der Kälte ab. Das erhaltene Aluminiumoxydhydrat wird getrocknet oder calciniert. **(D. R. P. 299 121.)**

Zur Gewinnung einer besonders für Zwecke der Papierleimung geeigneten Tonerdeverbindung schließt man 100 Tl. ungebrannten Ton, Bauxit od. dgl. mit 200 Tl. 40 gräd. Schwefelsäure oder der entsprechenden Menge Bisulfat unter Zusatz von 5 Tl. Flußspat oder oder anderer Fluorverbindungen in der Kälte oder durch schwaches Erwärmen auf **(D. R. P. 319 420.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man das Aufschlußmittel im Überschuß und neutralisiert, um ein flüssiges Tonerdeprodukt zu erhalten, den Säureüberschuß mit kaustischer oder kohlensaurer Magnesia unter Mitverwendung von Aluminaten oder leichtlöslichen Tonerdehydraten. Sehr geeignet ist frisch gefälltes Magnesiumhydrat, das man durch Zersetzung von Kieseritlauge mit Ätzkalk gewinnt. **(D. R. P. 323 626.)** Nach dem weiteren Zus.-Pat. erhält man das Papierleimungsprodukt durch 2stündiges Erhitzen von 100 Tl. 40% Tonerde enthaltendem Kaolin mit 250 Tl. 40-gräd. Schwefelsäure unter 2—3 Atm. Druck. **(D. R. P. 345 315.)**

Zur Gewinnung von reinem Aluminiumoxyd behandelt man Tonerde wie üblich mit Schwefelsäure, bringt das Aluminiumsulfat mit den sauer gelösten Verunreinigungen zur Elektrolyse in das Anodenabteil einer Zelle, deren Kathodenabteil eine gesättigte Lösung von Kalium- oder Natriumchlorid enthält, und elektrolysiert mit einer Eisenkathode und einer Platin- oder Graphitanode. An ersterer bildet sich Chlor, an letzterer Alkalihydrat und Wasserstoff. Aluminium und Verunreinigungen werden nun in das Kathodenabteil übergeführt, woselbst Hydratbildung erfolgt. Nur Aluminiumhydrat geht in Lösung, während die Hydrate der Verunreinigungen sich ausscheiden. Die Aluminatlösung wird dann wie üblich zur Trockne verdampft, worauf man calciniert und dem Rückstand das Alkali entzieht. **(A. P. 890 084.)**

Zur Vorbereitung tonerdehaltiger Mineralien für die Aufschließung durch Schwefeldioxyd erhitzt man das Mineral mit 30% Schwefelnatrium 2 Stunden auf dunkle Rotglut, behandelt die Masse mit Wasser, um sämtliche Alkalisalze zu extrahieren, verarbeitet den Rückstand dieses Laugungsprozesses, der die gesamte Tonerde neben Eisen, Silicium und Verunreinigungen enthält, in wässeriger Suspension mit schwefliger Säure, wodurch Tonerdesulfit gebildet wird, filtriert, erhitzt das Filtrat zur Entfernung des Schwefeldioxyds und wandelt den erhaltenen Niederschlag von basischem Aluminiumsalz durch mäßiges Erhitzen in reine Tonerde um. **(D. R. P. 107 502.)**

Nach **D. R. P. 286 366** schließt man eine tonerdehaltige Substanz, die bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen von Schwefeldioxyd nicht angegriffen wird, durch Behandlung mit

einem Gemisch von Schwefligsäureanhydrid unter höherem Druck und höherer Temperatur zu Aluminiumsulfit auf und oxydiert dieses nach **D. R. P. 269 794** mit Luft bei 130° unter einem Druck von 5 Atm.

Zur ununterbrochenen Gewinnung von Alkalialuminaten leitet man das aus dem Calcinierraum entweichende, an schwefliger Säure reiche Gas mit Luft und Wasserdampf über ein Gemenge von Kochsalz und eisenhaltigem Bauxit. Die beiden Prozesse werden in hintereinander geschalteten Drehrohröfen ausgeführt. **(D. R. P. 247 763.)**

Eisenarme Aluminiumverbindungen erhält man direkt aus dem Gestein durch Behandlung gewisser plagioklasreicher bzw. prehnithaltiger Mineralien mit gasförmigen oder flüssigen Säuren. **(Norw. P. 30 823 und 30 824.)**

Zur Gewinnung von Aluminium aus Ton schmilzt man ihn oder Kaolin mit Glaubersalz und Schwefelsäure oder mit Bisulfat in Verhältnissen, die die Bildung von Aluminiumsulfat und freier Kieselsäure bewirken, laugt die abgekühlte Masse mit heißem Wasser oder mit der verdünnten Glaubersalzbetriebslösung aus, filtriert, konzentriert, fällt mit konzentrierter Natriumfluoridlösung Aluminium fluorid und erhält so neben dem, zur Rückgewinnung des Glaubersalzes zu konzentrierenden Filtrate, Aluminiumfluorid, das mit Kochsalz geschmolzen und im Schmelzfluß elektrolysiert wird. Nebenprodukte des Prozesses sind reine Kieselsäure, Chlor und überschüssiges Natriumsulfat. **(A. P. 1 160 431.)**

Zur Bereitung einer nicht stäubenden sandigen, für die Aluminiumfabrikation besonders geeigneten Tonerde schließt man Ton mit Schwefelsäure auf, entfernt das Eisen und setzt nun so viel Ammoniak zu, daß basisches Aluminiumsulfat ausfällt. Der getrocknete, vom Ammonsulfat befreite Niederschlag wird dann durch Glühen im Luftstrom in Aluminiumoxyd, Schwefelsäureanhydrid und Ammoniak gespalten. Die flüchtigen Produkte werden natürlich aufgefangen und aufgearbeitet. **(D. R. P. 303 923.)**

Zur Herstellung praktisch eisenfreier Tonerdesulfatlösungen zur direkten Verwendung für die Papierleimung erhitzt man Ton trocken mit Alkalibisulfat und Bariumsuperoxyd gemischt längere Zeit auf 300—400° und erhält so Alaunlösung und in Wasser unlösliches abfiltrierbares basisches Eisenoxydsulfat. **(D. R. P. 301 614.)**

Zur Verarbeitung von tonerde- und kieselsäurehaltigem Gut auf einen Rückstand, der ein Kunststeinmaterial bildet, und auf Tonerdesalze erhitzt man das Material mit Gips auf beginnende Rotglut, so daß noch keine Schwefeldioxydentwicklung eintritt, und laugt die Masse zur Gewinnung der Tonerdesulfatlösung mit Wasser, evtl. unter Zusatz von Schwefelsäure, aus. **(D. R. P. 322 844.)**

Zur Herstellung von Tonerdeverbindungen erhitzt man tonerdehaltige Substanzen mit Ammoniumsalzen auf etwa 400°, so daß sich das Tonerdesalz der betreffenden Säure, also z. B. schwefelsaures Aluminium, bei Anwendung von Ammoniumsulfat bildet, und gewinnt andererseits das Ammoniak. **(D. R. P. 198 707.)**

Zur Herstellung von Tonerde laugt man die durch Erhitzen von Ton mit Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat erhaltene Masse aus, fällt die Tonerde mittels des beim Erhitzen gewonnenen Ammoniaks, filtriert, konzentriert das Filtrat und führt es mit Ton gemischt wieder in den Betrieb ein. **(D. R. P. 70 549.)**

429. Andere Säuren und Salze.

Maßgebend für die Verwendbarkeit eines Tones zur Verarbeitung auf Aluminiummetall ist der möglichst hohe Gehalt an Aluminiumoxyd und möglichste Reinheit des Tones. Kalk- oder eisenhaltige Tone sind, da sie zuviel Säure für den Aufschließungsprozeß verbrauchen, unverwendbar, und aus diesem Grunde besteht für Ziegeltongruben keine Aussicht auf Verwertung des Lehmmateriales für Zwecke der Aluminiumgewinnung. **(F. Thies, Tonind.-Ztg. 1917, 451.)**

Zur Gewinnung von Aluminiumsalzen mischt man unter Luftabschluß geglühten Ton, der gegenüber dem an der Luft geglühten Material den Vorteil leichterer Zerkleinerung bis zu hoher Feinheit besitzt, mit Säure. Dieses Tonmaterial wird wesentlich leichter von Säuren angegriffen als ungeglühter Ton und läßt sich darum auch leichter schlämmen. **(D. R. P. 244 538.)**

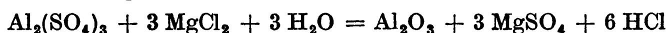
Zur Gewinnung von reiner Tonerde erhitzt man Alaun oder Tonerdesulfat mit Pech auf 200—260° und bringt die krystallwasserfreie Masse mit Salzsäure befeuchtet in Haufen, worauf sie, wenn kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, mit Holzkohlenpulver und etwas Wasser brikettiert, im Luftstrom allmählich auf 150° erhitzt wird. Nach Beendigung der Schwefeldioxyd- und Kohlensäureentwicklung laugt man mit Wasser aus und trennt die auf Kaliumsulfat zu verarbeitende Lösung von der reinen Tonerde ab. **(D. R. P. 18 721.)**

Zur Gewinnung von Tonerde sättigt man die salzsaure Lösung des Rohmaterials mit Salzsäuregas und glüht das abgeschiedene Aluminiumchlorid. Das bei diesem Glühprozeß entweichende Gas dient nach Kondensation des Wassers zur primären Sättigung der Rohstofflösung. **(E. P. 153 500/1920.)**

Ein Verfahren zum Aufschließen von Bauxit mit Salpetersäure **[431]** ist im **A. P. 1 354 824** beschrieben.

Zur Gewinnung von Tonerde aus Aluminiumnitratlösung erhitzt man diese unter Wasserzufuhr bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure und bis sich ein Niederschlag von basischem Aluminiumnitrat bildet, den man dann in Aluminiumoxyd überführt. **(Norw. P. 31 700.)**

Zur Herstellung von Tonerde zersetzt man Aluminiumsulfat mit Kaliendlaugen und erhält so nach der Gleichung



$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,MgCl_2 + 3\,H_2O = Al_2O_3 + 3\,MgSO_4 + 6\,HCl$$

nach Entfernung der Salzsäure ein Gemisch, das man mit wenig Ätzkalk gemengt bei 300° mit überhitztem Wasserdampf behandelt, folgend das Magnesiumsulfat auslaugt und die Tonerde von dem Eisenoxyd durch Schlämmen trennt. Die Methode eignet sich zur gleichzeitigen Gewinnung von Kalisalzen bei Verwendung von Carnallitlaugen statt der Endlaugen. **(D. R. P. 31 357.)**

Auch bei dem Chlorgewinnungsverfahren des **D. R. P. 106 716** (Glühen von Feldspat mit Calciumchlorid) wird aus dem gebildeten Aluminiumchlorid reine Tonerde gewonnen.

Zur Aufbereitung von Korund als Ausgangsmaterial für Aluminium trennt man aus Schmirgelpulver das vorhandene Eisen zuerst magnetisch ab bzw. verwendet stark eisenreiche mindere Sorten zur Bereitung von Eisen-Aluminiumlegierungen, behandelt in ersterem Falle das gesiebte, zerkleinerte Material bei 80—90°, bis zur Entfernung der braunen Färbung, mit 50proz. Salzsäure und schließlich in Bleidigestoren bei höchstens 80° während 24 Stunden mit höchstens 10proz. Flußsäure. Man verdünnt dann mit dem doppelten Volumen Wasser, setzt zur Lösung der Silicate noch etwas Salzsäure zu und wäscht das reine Tonerdepulver schließlich aus. **(D. R. P. 65 085.)**

Zur Gewinnung völlig wasserfreier Tonerde setzt man dem zu calcinierenden Tonerdehydrat kleine Mengen Fluorwasserstoffsäure oder soviel einer 12—14grädigen Fluoraluminiumlösung zu, daß etwa 1 Tl. Fluor auf 100 Tl. wasserfreie Tonerde entfällt und das Material bei etwa 200° sich zusammenballend eine konsistente, nicht hygroskopische Masse bildet. **(D. R. P. 165 612.)**

Zur Herstellung von Aluminiumoxyd erhitzt man eine Mischung von Aluminiumfluorid und Ton im Atomverhältnis von Fluor und Silicium wie 1 : 4 in Gegenwart von Wasserdampf zur Rotglut und erhält in vollständiger Reaktion bei geringem Fluorüberschuß die gesamte Kieselsäure als Siliciumfluorid, während Aluminiumoxyd zurückbleibt. Ersteres wird mit Dampf oder Sprühwasser zerlegt, die Kieselsäure durch Zentrifugalwirkung abgetrennt und die aufsteigende, gasförmige Flußsäure in einem mit Ton gefüllten Turm im durchströmenden Wasser absorbiert. Aus dieser sauren Lösung erzeugt man mit gelinde calciniertem Ton wieder Aluminiumfluorid. Bei Wiedergewinnung von 80% des Fluors ergaben die Berechnungen an Herstellungskosten per Tonne Aluminiumoxyd 70 M. (Goldwert). **(W. H. Childes,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 125.)**

Zur Herstellung von Tonerdeverbindungen, z. B. für die Papierleimung, behandelt man ungebrannte tonerdehaltige Stoffe wie Tone oder Bauxit bei Gegenwart von Flußsäure oder Fluorverbindungen mit Schwefelsäure oder Bisulfat im Überschuß, neutralisiert die freie Säure mit dem Fällungsprodukt von Magnesiumsulfat und Ätzkalk und erhält so ohne Anwendung von Überdruck ein aufgeschlossenes Material, das unmittelbar in den Holländer gebracht oder durch Verdampfung eingedickt und in Tafelform gegossen werden kann. **(D. R. P. 319 420 und 319 541.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens arbeitet man mit überschüssigem Aufschlußmittel und neutralisiert den Säureüberschuß mit kaustischer oder kohlensaurer Magnesia allein oder unter Mitverwendung basischer Verbindungen der Erdalkalien oder der Tonerde in einem Arbeitsgange so, daß ein flüssiges Endprodukt entsteht. **(D. R. P. 323 626.)**

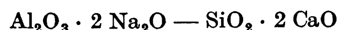
430. Alkalische Trocken- und Naßaufschließung.

Bei der alkalischen Aufschließung erhält man aus dem Bauxit über $Na \cdot AlO_2$ krystallisiertes Tonerdehydrat $Al(OH)_3$, aus dem man, wie beim sauren Aufschließprozeß direkt, Tonerdesulfat, das Ausgangsmaterial für Alaun, kolloidales Tonerdehydrat, Aluminiumbisulfit, -acetat usw. gewinnt.

Über die Darstellung von schwefelsaurer Tonerde und Natronlauge aus Kryolith auf trockenem bzw. nassem Wege mit Calciumcarbonat bzw. Ätzkalk siehe **Sauerwein** bzw. **Schwarz** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1489** bzw. **1495.**

Die Darstellung von Tonerde durch Glühen von Briketts aus 100 Tl. Ton, 110 Tl. gebranntem Kalk und 225 Tl. calcinierter Soda wurde schon in **D. ill. Gewerbeztg. 1866, Nr. 21** beschrieben.

Zur Abscheidung von Tonerde aus Tonerde und Kieselsäure enthaltenden Materialien durch Erhitzen mit Kalk und Soda und Auslaugen der erhaltenen Schmelze geht man von einem Material aus, das mit den Zuschlägen der Zusammensetzung



$$Al_2O_3 \cdot 2\,Na_2O — SiO_2 \cdot 2\,CaO$$

entspricht, und nach Entfernung des Wassers und der Kohlensäure annähernd 18% Tonerde, 28% Kieselsäure und 54% Calciumoxyd enthält. Am besten dient zu diesem Zweck ein natürlicher Mergel, den man mit der zehnfachen Menge Soda zum Schmelzen oder Sintern erhitzt, worauf man das Schmelzprodukt in Erbsengröße zerkleinert, mit Wasser auslaugt und so 26—27% des Schmelzgutes als Natriumaluminatlauge erhält, die durch Verrühren mit 0,1% Kalkmilch gereinigt werden kann, während Calciumsilicat als Rückstand verbleibt. Bei richtiger Zusammensetzung der Rohmaterialien, besonders bei Vermeidung jedes Kalküberschusses (der sonst durch

die Kieselsäure nicht gebunden würde), erhält man so aus natürlichen, billigen Tonerdesilicaten reine Tonerde. **(D. R. P. 182 442.)**

Zur Verarbeitung kieselsäurehaltiger Tonerdematerialien schließt man z. B. den Bauxit mit Bariumcarbonat, Kalk und Kochsalz als Flußmittel bei mäßiger Temperatur auf, behandelt die durch Auslaugen gewonnenen Bariumaluminatlösungen mit Soda und bringt die gefällte Bariumverbindung nach ihrer evtl. Regenerierung zum Carbonat wieder in den Prozeß zurück. **(D. R. P. 306 855.)**

Zur Verarbeitung von Ton auf Tonerde kann man ihn mit Bariumcarbonat oder Calciumcarbonat oder einem Gemenge beider glühen, das gebildete Bariumaluminat auslaugen und so direkt aus den stark kieselhaltigen Rohmaterialien ein Ausgangsprodukt für Aluminium gewinnen. **(V. Gerber, Z. f. Elektrochem. 25, 193.)**

Nach **D. R. P. 332 389** glüht man das kieselsäurehaltige Tonerdematerial im Gemisch mit kohlensaurem Kalk und einer zur Aluminatbildung unzureichenden Alkalimenge und laugt das Glühprodukt in zwei Stufen mit Sodalösung aus.

Zur Gewinnung schwefelsäurefreier Tonerde, die zur Darstellung von Aluminium dienen sollte, behandelte man Alaun oder eine andere Tonerdeverbindung mit Alkali, glühte den gallertartigen Niederschlag zur Zerstörung der verunreinigenden Sulfate und wusch den Rückstand erschöpfend aus. **(D. R. P. 26 705.)**

Zur Gewinnung kieselsäurefreier Tonerde setzt man der Bauxit-Alkali- oder Erdalkalischmelze Phosphorsäure in irgendeiner Form, z. B. als Phosphat, zu, und zwar in einer Menge, die sich nach der Menge der vorhandenen Kieselsäure richtet, und bindet letztere so an die Phosphorsäure. Beim folgenden Zusatz von Ätzkalk fällt neben der Phosphorsäure auch die Kieselsäure aus und man erhält siliciumfreie Aluminatlaugen. Aus ihnen fällt man dann wie üblich die Tonerde mittels Kohlensäure aus. **(D. R. P. 68 394.)**



Zur Gewinnung reiner Tonerde erwärmt man Bauxitmehl mit 15% Na_2O im Liter enthaltender Ätznatronlösung 5 Stunden unter ständigem Rühren, filtriert und erhitzt den Rückstand mit derselben oder der $1^1/_2$fachen Sodamenge 5 Stunden auf Rotglut. Das Glühprodukt wird dann mit der zuerst filtrierten Lösung ausgelaugt zwecks Abscheidung des feinverteilten Ferrioxydes, mit Aluminiumhydrat verrührt und Kohlensäure eingeleitet, bis die Flüssigkeit sich wolkig trübt. Man filtriert dann und fällt im Filtrat die Tonerde unter Erwärmung durch Natriumbicarbonat

$$Na_2Al_2O_4 + 2\,NaHCO_3 + 2\,H_2O = 2\,Na_2CO_3 + Al_2(OH)_6$$

aus. Zur Beseitigung der anhaftenden Ätznatronmengen erhitzt man die Tonerde mit Salmiaklösung, wodurch aus NaOH Kochsalz entsteht, das aus der unveränderten Tonerde ausgewaschen wird. **(D. R. P. 67 504.)**

Zur Gewinnung von reiner Tonerde und Alkalisilicat aus natürlichen Doppelsilicaten erhitzt man diese mit Soda- oder Ätznatronlösung unter hohem Druck, filtriert von der ungelöst gebliebenen Tonerde die löslichen Alkalisilicate und befreit erstere nach Abscheidung der Silicatlösung durch Lösung in konzentrierter Alkalilauge von den noch vorhandenen Verunreinigungen. **(D. R. P. 174 698.)**

Zur Gewinnung von Aluminiumoxyd in 97% Ausbeute kocht man Bauxit unter Normaldruck während 2 Stunden mit soviel 27proz. Natronlauge, daß auf 1 Mol. Tonerde 1,7 Mol. Natriumoxyd entfallen. **(D. R. P. 175 416.)**

Zur Verarbeitung von Aluminiumabfällen und -schlacken behandelt man das Material, das auch andere Metalle enthalten kann, nach dem Sieben im geschlossenen Gefäß mit Natronlauge, die Aluminium und Aluminiumoxyd löst und dabei ins Sieden gerät. Durch weitere Erhitzung wird die Lösung der Tonerde beendet, worauf man von dem Kupfer und andere Metalle enthaltenden Rückstand filtriert, aus der Aluminatlösung das Tonerdehydrat ausfällt und filtriert. **(A. P. 1 156 606.)**

Zur Herstellung von Tonerdehydrat und Alkalialuminaten schließt man den Bauxit unter Atmosphärendruck mit Ätzalkalilauge bei 180°, höchstens 200°, auf und kommt so auch ohne Druck zu demselben Resultat wie nach dem Aufschlußverfahren mit Soda bzw. Ätzalkalien im Flammofen. Der Prozeß kann in Eisen ausgeführt werden und erfordert weniger Alkali als die Methode unter Druck. **(D. R. P. 182 775.)**

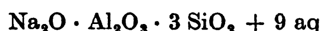
Zur Herstellung reiner Tonerde behandelt man den Bauxit nach dem Bayerschen Verfahren mit einer 41 grädigen, aus molekularen Mengen Ätznatron und Natriumaluminat gebildeten Lauge bei 150°, was einem Druck von 6—8 Atm. entspricht. Nach vorliegenden Verfahren verwandelt man den Bauxit zuerst in das Nitrid und vermag dann schon mit 20—21 grädiger Lauge ohne oder nur mit sehr schwachem Überdruck die Umwandlung in reine Tonerde zu bewirken. Da überdies das unreine Nitrid das Eisen des Bauxits in reduzierter unlöslicher Form und auch die Kieselsäure in unlöslichem Zustande enthält, vermag man diese Bestandteile durch einfaches Absitzenlassen von der Lauge zu trennen. **(D. R. P. 241 339.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung reiner Tonerde aus Bauxit auf nassem Wege ist dadurch gekennzeichnet, daß man der sonst zur Extraktion verwendeten Alkalilösung soviel Kalk zusetzt, daß das Vorhandensein von kohlensaurem und kieselsaurem Natron in der Lauge verhindert wird. Die Lauge bleibt so stets kaustisch und wird leichter filtrierbar. **(D. R. P. 138 219.)**

Zur Vorbereitung von ungarischen Bauxiten und Kaolinen, die sich nach dem Bayerschen Verfahren nur schwierig aufschließen lassen, glüht man diese Stoffe und bringt sie noch heiß in die alkalische Aufschließlauge, wobei besonders unter der Einwirkung des der Natronlauge zugesetzten, im äquivalenten Verhältnis zur Kieselsäure sich befindenden Kalkes höhere, schnell und vollständig aufschließbare Eisen- und Aluminiumhydrate gebildet werden. **(D. R. P. 299 072.)**

Zur Herstellung von Tonerdehydrat erhitzt man den Bauxit mit 45grädiger Natronlauge so lange auf 170°, unter Zusatz der auf den Kieselsäuregehalt berechneten Calciumoxydmenge, bis die Laugenkonzentration nach etwa 4 Stunden auf 50° gestiegen ist und 96—98% der Tonerde als reine konzentrierte Aluminatlauge vorliegen. Das Eisen ist dann als Eisenoxyd, Titanoxyd als Titansäure und Calciumoxyd als Calciumsilicat ausgeschieden. Zur Aufarbeitung der Lauge verdünnt man sie in heißem Zustande fraktioniert mit kaltem Wasser, trennt das nach jeder Verdünnung ausgeschiedene Tonerdehydrat ab und reinigt es von dem anhaftenden Alkali durch Erhitzen mit Salmiak und folgendes Waschen. **(D. R. P. 299 652** und **299 653.)**

Die nach **D. R. P. 43 977** aus Aluminatlösungen und Tonerdehydrat erhaltenen Aluminatlaugen, deren Tonerde-Natriumoxydgehalt im Verhältnis 1 : 6 steht, sind auf 40—45° Bé eingedampft, auch imstande unter einem Druck von 3—4 Atm., entsprechend der Temperatur von 160—172°, in etwa 2 Stunden Bauxit, der nicht zu viel Kieselsäure enthält, völlig zu lösen, wobei nur die Doppelverbindung



$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 + 9\,aq$$

zurückbleibt. Dabei ist Bedingung, daß Bauxit und die sich wie Ätznatron verhaltende Lauge im Verhältnis



$$Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1{,}75 \text{ bis } 1{,}85$$

stehen. Man spart so die Flammofenarbeit des Hauptpatentes. **(D. R. P. 65 604.)**

Auch durch Aufschließung des Bauxits mit Schwefelnatriumlösung soll man eisenfreie Tonerde erhalten können. **(D. R. P. 5589.)**

Zur Gewinnung von Aluminiumhydroxyd in leicht auswaschbarer und leicht filtrierbarer Form fällt man die Aluminiumsalzlösung in gesättigtem Zustand wie üblich mit Alkalien, Erdalkalien oder Ammoniak, von dem man zweckmäßig einen Überschuß anwendet. **(D. R. P. 301 675.)**

Zur Abtrennung des Aluminiumhydroxydes von den bei der Fällung entstehenden Salzen bringt man das Fällungsmittel hinter eine gegen das feste oder gelöste Hydroxyd abgedichtete poröse Scheidewand und entfernt ständig den im Innern der Scheidewand gebildeten Niederschlag. **(D. R. P. 301 332.)**

Um gelatinöse Niederschläge, z. B. von Eisen- oder Aluminiumhydroxyd, zu reinigen, extrahiert man sie in einem Extraktionsapparat, in dem sie mit einer porösen Platte bedeckt werden, mit Wasser. **(D. R. P. 303 312.)**

Nach **Norw. P. 32 151** fällt man Alkalialuminatlösungen mittels der feineren Teilchen von frisch gefälltem Tonerdehydrat, um die Fällung günstiger zu gestalten.

Zur Ausfällung von Tonerde aus mit Alkali aufgeschlossenem Ton bedient man sich nach **F. P. 509 142** der schwefligen Säure.

431. Tonerdelaugen enteisenen, reinigen.

Jurisch, K. W., Die Fabrikation von schwefelsaurer Tonerde. Berlin 1904.

Die Herstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat aus Kaolin vom Durchschnittsgehalt etwa 34—35% Tonerde, 50% Kieselsäure und 0,75% Eisenoxyd wird in einer kurzen Abhandlung in **Chem.-Ztg. 1922, 443** angeregt.

Über Herstellung und Reinigung der schwefelsauren Tonerde siehe die Besprechung einer Anzahl älterer Verfahren in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 340.**

Ältere Verfahren zur Enteisenung von Tonerdesulfatlösungen sind z.B. in **D. R. P. 21 526, 23 493** und **23 375** und ferner in **E. P. 732** und **3835/1882** beschrieben. Speziell zur Gewinnung völlig reinen, in der Textil- und Papierindustrie verwendeten Tonerdesulfates reduziert man das Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoff, der in Kokstürmen den herunterrieselnden eisenoxydhaltigen Laugen entgegenströmt. Man filtriert dann, wenn die mit frischer Lauge vermischten schwefelwasserstoffhaltigen Laugen keine Eisenreaktion mehr geben, vom Schwefel und dampft das Filtrat ein.

Zur Enteisenung von Tonerdesulfatlösungen sollte man nach **D. R. P. 14 185** Ferrocyancalcium und zur Beschleunigung des Absetzens des abgeschiedenen Berlinerblaues geringe Mengen Kupfer- und Zinksulfat zusetzen.

Zur Enteisenung der durch Zusammenschmelzen von Bauxit mit Natriumsulfat erhaltenen Tonerdelösungen wurde vorgeschlagen, die entsprechende Menge Kupferoxyd zuzusetzen. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 340.)**

Zur Abscheidung des Eisens kann man die Alaunlösung, die das Eisen als Oxyd enthält, mit Bleisuperoxyd behandeln, das erhaltene Ferriplumbat mit Salpetersäure zersetzen, die nur das Eisenoxyd löst und das Bleisuperoxyd wieder herstellt. Oder man behandelt die Aluminiumsulfatlösung mit Blutlaugensalz und Kupfervitriol. **(D. R. P. 19 218** und **E. P. 2947/1881.)**

Zur Enteisenung des Tonerdesulfats soll man mit Erfolg Blei- oder **Mangansuperoxyd** anwenden können. **(A. P. 345 604—605.)**

Zur Reinigung bzw. Enteisenung der schwefelsauren Tonerde wurde auch die Verwendung von Schwefelalkalien und metallischem Blei **(A. P. 225 300—301)**, arseniger Säure **(D. R. P. 11 137)** oder Oxalsäure empfohlen. Nach tagelanger Digestion des Bauxits mit der salzsauren Oxalsäurelösung sollte dann die Flüssigkeit durch Kalkmilch gefällt werden, um die Oxalsäure wiederzugewinnen.

Zur Abscheidung des Eisens aus Tonerdesulfatlösungen verfuhr man nach **D. R. P. 25 777** in der Weise, daß man die in einem verbleiten, als Anode dienendem Gefäß befindliche Lösung mit einer eingehängten Kupfer- oder Eisenkathode elektrolysierte.

Zur Ausfällung und gleichzeitigen Reinigung der Rohaluminatlaugen elektrolysiert man die aus ihnen mit Säure gefällte Masse in einem durch ein Diaphragma aus Viscose gegen den Kathoden- und Anodenraum abgeschlossenen Raum mit elektrischem Gleichstrom. Die gleichzeitig im Anodenraum gewonnene Natronlauge wird zur Bauxitaufschließung verwendet, die an der Kathode entstehende reine Schwefelsäure ist ebenfalls wieder gewinnbar, das körnig abgeschiedene, leicht filtrierbare, absaugbare Aluminiumoxydhydrat wird von der schwach schwefelsauren, die Verunreinigungen enthaltenden Intradiaphragmenlösung filtriert. **(D. R. P. 305 364.)**

Zur Gewinnung reiner Aluminiumsalze aus neutralen oder saueren eisenhaltigen Bauxit- oder Kaolinlösungen behandelt man diese mit Reduktionsmitteln und läßt in einer reduzierenden oder neutralen Atmosphäre auskrystallisieren. **(D. R. P. Anm. W. 41 103, Kl. 12 m.)**

Zur Enteisenung Eisenoxyd enthaltender Laugen führt man das Oxydsalz im Sinne der Gleichungen

$$Fe_2(SO_4)_3 + BaS = 2\,FeSO_4 + BaSO_4 + S \quad \text{und} \quad 2\,FeSO_4 + BaO_2 + 2\,H_2O = Fe_2(OH)SO_4 + BaSO_4$$

mit gleichzeitiger Bindung des freiwerdenden Säuremoleküls in Oxydulsalz über und oxydiert dieses dann wieder zum Oxyd. Statt des Bariumsulfides bzw. des Bariumsuperoxydes kann man auch metallisches Eisen oder Aluminiumabfälle bzw. Natriumsuperoxyd verwenden. **(D. R. P. 317 633.)**

Oder man leitet in diese Laugen während oder nach der Fällung der Tonerde Ozon ein und erhält so nicht nur völlig entfärbte Laugen, sondern erzielt auch Zeitgewinn dadurch, daß das Ausrühren rascher vor sich geht. Das gewonnene Tonerdehydrat liefert dann ein reinweißes Tonerdesulfat. **(D. R. P. 284 601.)**

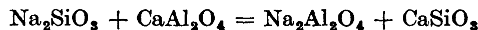
Nach **E. P. 9148/1914** fällt man das Eisen aus Aluminiumsulfatlösung durch Zusatz eines Kalisalzes und 5—10% Tonerde. Nach **E. P. 161 606** läßt sich diese Eisenausfällung beschleunigen, wenn man sehr feinen Alunitschlamm oder das Feinmahlprodukt kieselsäurehaltiger Rückstände von der Aluminiumerzaufbereitung zusetzt.

Zur Enteisenung von Tonerdelösungen neutralisiert man die nach der Spaltung des Aluminiumsalzes freigewordene Säure zum Teil und erhitzt sodann, bis das Eisen in gut filtrierbarer Form zur Ausscheidung gelangt. **(Norw. P. 31 797.)**

Wenn Eisen und Tonerde nach dem Aufschließen tonerdehaltiger Mineralien mit Salpetersäure als Nitrate vorliegen, lassen sich beide auf Grund der Zersetzlichkeit des Eisennitrates bei 132—135° und jener des Aluminiumnitrates erst über 150° durch Erhitzen des trockenen Salzgemenges leicht trennen. Man löst aus dem Erhitzungsrückstande das Tonerdenitrat mit Wasser heraus, filtriert vom Eisenoxyd und dampft das Fabrikat ein. **(A. P. 1 354 824.)**

Zur Entkieselung der Bauxit-Aufschließ-(Aluminat-)laugen erwärmt man sie mit Baritlösung, die die Fremdkörper (Kiesel-, Phosphor-, Titansäure, Chrom, Eisenoxyd) ausfällt **(D. R. P. 41 407)**, oder erhitzt sie im geschlossenen Gefäß unter Druck durch eingeblasenen Dampf, der zugleich die Flüssigkeit bewegt, und erhält so in $2^1/_2$—3 Stunden unter 6 Atm. Druck ein hinreichend entkieseltes Tonerdematerial. **(D. R. P. 197 881.)**

Zum Abscheiden der Kieselsäure aus Alkalialuminaten behandelt man diese bei oder nach dem Auslaugen mit Calciumaluminat, evtl. unter gleichzeitigem Zusatz von Soda, und vermeidet so durch Anwendung des bereits mit Tonerde gesättigten Calciumaluminates jeden Überschuß an Kalk, der den Nachteil hat, daß er einen Teil der Tonerde mit sich niederreißt: Im Sinne der Gleichung



$$Na_2SiO_3 + CaAl_2O_4 = Na_2Al_2O_4 + CaSiO_3$$

vermehrt ein Überschuß an Calciumaluminat, das man durch Calcinieren des Bauxits mit Kalk erhält, lediglich den Gehalt an Tonerde, wenn Soda gegenwärtig ist. **(D. R. P. 221 376.)**

432. Tonerdepräparate und -verbindungen (Alaune, Alkylate usw.).

Deutschl. Alaun-(Aluminium-)verbindungen $^1/_2$ 1914 E.: 3907; A.: 296 451 dz.
Deutschl. Eisen-(Kupfer-, Chrom-)alaun $^1/_2$ 1914 E.: 1624; A.: 15 949 dz.

Über die Fabrikation von Alaun unter Druck siehe **v. Faudel, Papierztg. 1876, 12 u. 36.**

Zur Gewinnung von Natronalaun dampft man eine neutrale Aluminiumsulfatlösung mit Natriumsulfat auf das spez. Gewicht von 1,55 ein, läßt eine gleiche Lösung von 2,25 spez. Gewicht einfließen und kühlt auf 17° ab, worauf der Alaun auskrystallisiert. **(E. P. 5650/1881.)**

Zur Herstellung von Natronalaun bringt man 146 g kleinstückiges, wasserfreies Natriumsulfat in einem durchlochten Gefäß in eine 50—60° warme Lösung von 675 g Aluminiumsulfat in 1 l Wasser (Dichte 1,3) und erhält so eine Lösung von der Dichte 1,35, die nicht geringer sein soll, da sich sonst die Ausbeute verringert, und die auch nicht größer sein darf, da sonst ein weißer Teig und kein Alaun entsteht. Läßt man diese Lauge krystallisieren, so erhält man nach einigen Tagen Alaunkrystalle, wobei jedoch, damit diese kein Natriumsulfat einschließen, die Temperatur des Krystallisierraumes nicht unter 15° gehalten werden soll. Die Mutterlauge geht in den Betrieb zurück. Nach einer Abänderung des Verfahrens verfährt man einfacher in der Weise, daß man eine bis zum spez. Gewicht von 1,40 eingedampfte Lösung von Tonerde- und Natriumsulfat auf eine Platte gießt, die nach dem Abkühlen teigige Masse auf geneigten Bleiplatten (zur Abführung der Mutterlauge) stehen läßt, so daß sich nach einigen Tagen Krystalle bilden, während die Verunreinigungen und alles Eisen in der wieder konzentrierbaren und, wie beschrieben, weiterverarbeitbaren Mutterlauge abfließen. Bei einer Schichtdicke von 5 cm ist die Umwandlung in $2^1/_2$ Tagen vollzogen. **(D. R. P. 50 323, 52 836 und 53 570.)**

Zur Herstellung von krystallisiertem, nicht auswitterndem Natronalaun kühlt man eine auf 40—43° Bé konzentrierte Lösung von Natriumsulfat und Aluminiumsulfat ab, und erhält so eine amorphe Masse, die nach einigen Tagen beständige Krystalle bildet. **(D. R. P. 141 670.)**

Zur Herstellung von rohem Natronalaun schließt man Ton oder Kaolin mit Bisulfat auf, das im Molekularverhältnis 1 : 1 Wasser enthält. Dieses Bisulfat bindet den weitaus größten Teil der im ungerösteten Ausgangsmaterial enthaltenen Tonerde, so daß man es nicht nötig hat, Verdampfarbeit zu leisten und nach Beendigung der Reaktion ein vollkommen trockenes, leicht aus der Pfanne entfernbares Produkt erhält. **(D. R. P. 301 641.)** Nach dem Zusatzpatent erhält man den Wassergehalt der Schmelze während der Reaktion ständig in dem Molekularverhältnis von Wasser zu Bisulfat wie 1 : 1, so daß die physikalische Beschaffenheit der Natronalaunschmelze sich stets gleichbleibt. **(D. R. P. 303 981.)**

Zur Bereitung von Ammoniakalaun, der, bezogen auf den Tonerdegehalt, höchstens 0,1% Eisen enthält, behandelt man die durch Lösung von Bauxit in Schwefelsäure erhaltene eisenhaltige Aluminiumsulfatlösung mit überschüssigem Ammoniumsulfat und fügt so viel einer Base zu, daß das nach dem Auskrystallisieren des Alauns zurückbleibende Ferrisalz in basisches Salz übergeführt wird. Durch fortgesetztes Rühren erhält man die Krystalle des Ammoniakalauns in kleiner Form. **(E. P. 132 510.)**

Die Fabrikation von eisenfreiem Ammoniakalaun aus rohem, eisenhaltigem Tonerdesulfat, Eisenvitriol und Eisenalaun ist in **Chem. Ind. 1879, 7** beschrieben.

Zur Gewinnung sehr reiner schwefelsaurer Tonerde in leichtlöslicher Form kocht man deren Lösung im Vakuum bis zur Krystallbildung ein, führt durch Zusatz weiterer Lösung ein Wachsen der Krystalle herbei und trennt aus der Masse durch Abschleuderung die reinen Krystalle von der Mutterlauge ab. **(D. R. P. 131 314.)**

Tonerdesulfat ($Al_2(SO_4)_3 . 3\,aq$) mit unterschüssiger 60grädiger Schwefelsäure gekocht gibt Lösungen, die sich wie Zuckersirup verhalten. Diese Konsistenz erkennt man daran, daß die gleichmäßig geflossene schwefelsaure Tonerde an dem Rührscheite schnell erstarrende Fäden bildet und nach dem Erkalten hart wie Glas, alabasterartig durchscheinend ist. Entfernt man nun die bis zu diesem Grade gebrachte Schmelzmasse schnell durch Ausgießen in vorgewärmte kupferne Formen, so erhält man bei richtiger Arbeit nach dem Erkalten eine strahlig kristallinische Masse von ganz gleicher physikalischer und chemischer Beschaffenheit, die sich aus 1 Äquivalent Tonerde und 3 Äquivalenten Schwefelsäure mit 19, 18 oder 17 Äquivalenten Wasser zusammensetzt. **(Dingl. Journ. 183, 395.)**

Zur Gewinnung von neutralem Aluminiumsulfat mahlt man rohes Tonerdesulfat mit Ätznatron oder Natriumaluminat zusammen. **(A. P. 342 599.)**

Zur Gewinnung von basischem Aluminiumsulfat behandelt man Tonerde im Überschuß von ungefähr 15—30% über die mit der vorhandenen Schwefelsäure zur Bildung des neutralen Sulfates erforderlichen Menge unter Druck mit heißer Schwefelsäure, setzt eine genügende Menge Calciumcarbonat oder -hydroxyd zu, um die Basizität auf 20—28° zu erhöhen, und erhält krystallisierbares, in Wasser leicht lösliches Aluminiumsulfat von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\,SO_3$. **(D. R. P. 167 419.)**

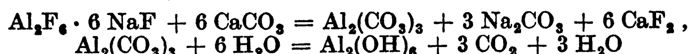
Zur Herstellung von pulverigem Tonerdehydrat behandelt man Ammoniakalaun oder Aluminiumsulfat in Pulverform mit Ammoniak und erhält so ein nicht gallertiges, leicht auswaschbares Aluminiumoxydhydrat. **(D. R. P. 201 893.)**

Zur Gewinnung eines äußerst hygroskopischen Stoffes, der bis zu 36% Wasser aufzunehmen vermag, kocht man frisch gefälltes Tonerdehydrat mit Ammoniak, bis der Niederschlag körnig wird, trocknet ihn dann bei 100° und erhält so ein weißes, undurchsichtiges Pulver, das jene Eigenschaft besitzt und wegen seiner Indifferenz geeignet wäre, zur Trocknung von Flüssigkeiten oder als Exziatorfüllung zu dienen. **(F. Cross, Zentralbl. 1879, 387.)**

Zur Herstellung kolloidaler Tonerdehydrate, die sich zum Ausfällen von Schwebekörpern aus neutralen wässerigen Lösungen und daher zur Klärung von Wasser und Abwasser, ferner für verschiedene andere chemische Industrien eignen, trägt man stark gekühlte und verdünnte

Tonerdesalzlösung in eine ebensolche Ammoniaklösung ein und rührt zur Bewirkung der Umsetzung mittels Ammoniakgas enthaltender Luft. **(D. R. P. 333 388.)**

Ein Verfahren der gleichzeitigen Darstellung von Soda, Tonerdehydrat und Fluorcalcium gründet sich auf die Umsetzung des Natriumaluminiumfluorids mit Calciumcarbonat



$$Al_2F_6 \cdot 6\,NaF + 6\,CaCO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 3\,Na_2CO_3 + 6\,CaF_2\,,$$
$$Al_2(CO_3)_3 + 6\,H_2O = Al_2(OH)_6 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

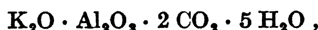
unter Bildung von Aluminiumhydrat und Calciumfluorid, wobei Soda als Nebenprodukt entsteht. **(D. R. P. 54 824.)**

Zur Herstellung kohlensaurer Alkalialuminate läßt man in eine Lösung von Alkalibicarbonat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure eine Lösung von Alkalialuminat einfließen und erhält so



$$K_2O \cdot Al_2O_3 + 2\,NaHCO_3 = K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,CO_2 + 2\,NaOH\,,$$

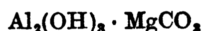
da das entstandene Ätznatron sofort in Bicarbonat übergeführt wird, die in Wasser unlösliche, in verdünnten Säuren lösliche Verbindung



$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,CO_2 \cdot 5\,H_2O\,,$$

die wegen ihrer völligen Eisenfreiheit zur Herstellung von Beizen Verwendung finden. **(D. R. P. 19 784.)**

Das als Beizmittel dienende kohlensaure Magnesiumcarbonataluminat der Zusammensetzung



$$Al_2(OH)_3 \cdot MgCO_3$$

erhält man durch allmähliches Vereinigen der Lösungen von Alkalialuminat mit Magnesiumbicarbonat oder mit einer Milch von gebrannter Magnesia oder Magnesiumcarbonat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure. **(D. R. P. 70 175.)**

Zur Herstellung der essigsauren Tonerde für Beizzwecke wurden 81 Tl. schwefelsaure Tonerde und 7 Tl. Krystallsoda in 140 l, andererseits 104 kg Bleizucker in 70 l Wasser gelöst. Durch Vereinigen der beiden Lösungen erhielt man eine 12grädige Aluminiumacetatlauge, die gerade nur soviel schwefelsaures Natron enthielt, als erforderlich war, um ein bleifreies Präparat zu gewinnen. Bei Anwendung von Alaun zur Darstellung von essigsaurer Tonerde werden 100 Tl. aufgelöster Alaun durch 100 Tl. Bleizucker in der Siedehitze zersetzt, wobei noch schwefelsaure Salze unzersetzt bleiben. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 752.)**

Zur Gewinnung leichtlöslich erhaltbarer Doppelverbindungen von essigsaurer Tonerde mit essigsauren Alkalien bringt man Aluminiumacetat $Al_2(CH_3COO)_4(OH)_2$ in Lösung mit der äquivalenten Menge des betreffenden Alkaliacetates zur Umsetzung. **(D. R. P. 94 851.)**

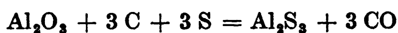
Zur Gewinnung von auch nach dem Eindampfen wasserlöslichen Aluminiumacetatverbindungen bringt man das Acetat mit Hexamethylentetramin, mit oder ohne Zusatz von Zucker oder organischen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur zur Wechselwirkung und dampft die Lösung der Doppelverbindung zur Trockne. Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle von festem Hexamethylentetramin eine wässerige Lösung von Formaldehyd und Ammoniak, die trotz der Gegenwart des Aluminiumacetates denselben Vorteil bietet und doch wesentlich billiger ist. **(D. R. P. 277 149.)**

Zur Herstellung von Aluminiumäthylat übergießt man 27 Tl. Aluminiumspäne oder -feile mit 276 Tl. 100proz. Alkohol, setzt 0,1—0,25 Tl. Quecksilberchlorid zu und erhitzt nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung den grauen Schlamm mehrere Stunden im Wasserbade bis er blättrig und trocken erscheint. Nach Abdestillierung des überschüssigen Alkohols erhält man das Aluminiumäthylat als klare, dunkle, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, die im Vakuum destilliert zwischen 200—210° unter 10 mm Druck in wasserklarer Form erhalten wird. Das Präparat, das in 80% Ausbeute entsteht und als Kondensationsmittel dienen soll, löst sich in der Hitze leicht in organischen Lösungsmitteln. **(D. R. P. 286 596.)** Nach dem Zusatzpatent kann man an Stelle des Äthylalkohols auch seine höheren Homologen bei Gegenwart sehr geringer, nur katalytisch wirkender Quecksilbermengen auf Aluminiummetall einwirken lassen. **(D. R. P. 293 613.)**

Siehe auch das Verfahren zur Destillation von Aluminiumäthylat, bei dem man die Dämpfe, um sie unzersetzt zu erhalten, schnell abführt, um ihre Kondensation im oberen Teile des Destillationsgefäßes zu vermeiden. Das Produkt ist ebenso rein wie jenes der Vakuumdestillation. **(D. R. P. 289 157.)**

433. Aluminiumsulfid und -chlorid.

Über die Bildung von Schwefelaluminium aus Kohle, Schwefel und Tonerde bei Weißglut



$$Al_2O_3 + 3\,C + 3\,S = Al_2S_3 + 3\,CO$$

siehe die Angaben von **A. H. Bucherer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 483.**

Besser arbeitet man nach dem zugehörigen **D. R. P. 63 995** unter Zusatz von Alkalisulfiden



$$3\,Na_2S + Al_2O_3 + 3\,C + 3\,S = Na_2Al_2S_6 + 3\,CO$$

und erhält so zunächst Doppelverbindungen, die sich in einem Bade von geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden der Alkalien bzw. Erdalkalien lösen und in dieser Lösung unter dem Einfluß eines schwachgespannten elektrischen Stromes sehr reines metallisches Aluminium abscheiden sollen.

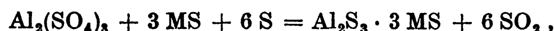
Zur Herstellung von Schwefelaluminium bringt man das Metall auf am Ofenherd befindliches zerkleinertes Bleisulfid, gießt die geschmolzene Masse in Formen, die tiefer als breit sind, und erhält so das sich mit dem Blei nicht legierende Aluminium über jenem in gesonderter abtrennbarer Schicht und das Aluminiumsulfid frei von Bleisulfid. Bei Anwendung von Bleiglanz wird evtl. vorhandenes Silber oder Gold von dem überschüssigen Aluminium aufgenommen. **(D. R. P. 75 825.)**

Zur Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums für elektrolytische Zwecke erhitzt man nach der Gleichung



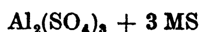
$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,MS = Al_2S_3 \cdot 3\,MS + 3\,MSO_4$$

ein Gemisch von Tonerdesulfat und Schwefelmetall, am besten in einer Schwefelatmosphäre



$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,MS + 6\,S = Al_2S_3 \cdot 3\,MS + 6\,SO_2\,,$$

wodurch das sich bildende Sulfat ebenfalls in Sulfid übergeführt wird und somit größere Tonerdesalzmengen umgewandelt werden können. Man kann auch von den Alaunen ausgehen und die Metallsulfide durch die Carbonate, Sulfate oder andere leicht sulfurierbare Verbindungen ersetzen, wobei man in jedem Falle mit sorgfältig entwässerten Salzen arbeiten muß, die man gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Teer brikettiert. Man erhält so leicht schmelzbare Produkte im Gewichtsverhältnis der Materialien wie



$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,MS$$

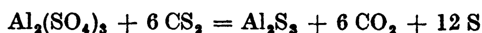
oder schwerschmelzbare Produkte, wenn man die Zusammensetzung nach den Formeln



$$Al_2(SO_4)_3 + 2\,MS \text{ oder } Al_2(SO_4)_3 + MS$$

wählt. **(D. R. P. 85 523.)**

Zur Herstellung von Schwefelaluminium erhitzt man wasserfreies, poröses Tonerdesulfat im Sinne der Gleichung



$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,CS_2 = Al_2S_3 + 6\,CO_2 + 12\,S$$

in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre auf beginnende Rotglut, leitet die entweichenden Gase zur Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffüberschusses und des überdestillierten Schwefels in Kühlkammern und erhält als Rückstand Schwefelaluminium, das durch Reduktion in metallisches Aluminium übergeführt werden kann. **(D. R. P. 79 781.)** Statt des Aluminiumsulfates kann man auch andere Aluminiumsalze, wie z. B. Tonerdeorthophosphat



$$2\,AlPO_4 + 4\,CS_2 = Al_2S_3 + P_2S_5 + 4\,CO_2$$

oder Schwermetallsalze des Aluminiums verwenden und erhält dann in letzterem Falle z. B. Aluminium-Chromdoppelsulfuret usw. Direkt gelangt man auch zu Verbindungen des Schwefelaluminiums mit anderen Schwefelmetallen, wenn man die Aluminiumsalze mit anderen Metallsalzen mischt und sie mit Schwefel behandelt. **(D. R. P. 87 898.)**

Zur Gewinnung von Aluminiumdoppelsulfiden behandelt man ein trockenes Gemenge von Tonerde und dem die Doppelverbindung bestimmenden Metallsalz (Sulfat, Phosphat, Chromat, Manganat) in Brikettform mit Schwefelkohlenstoffdämpfen und erhält so nach den Gleichungen



$$Al_2O_3 + 3\,RxSO_4(CrO_4)(PO_4) + 7{,}5\,CS_2 = Al_2S_3 \cdot 3\,RxS + 7{,}5\,CO_2 + 12\,S$$

Doppelsulfide, die durch chemische Reduktion oder Elektrolyse in metallisches Aluminium übergeführt werden können. Nach dem Zusatzpatent kann man auch im Sinne der Gleichungen

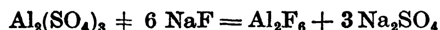


$$Al_2F_6 + 3\,Na_2S = Al_2S_3 + 6\,NaF\,,$$



$$Al_2F_6 \cdot 6\,NaF + 3\,Na_2S = Al_2S_3 + 12\,NaF \text{ oder } Al_2Cl_6 \cdot 6\,NaCl + 3\,Na_2S = Al_2S_3 + 12\,NaCl$$

ein Aluminiumhalogensalz mit Hilfe eines Flußmittels (Kochsalz oder Alkalifluorid) mit Schwefelalkali verschmelzen, wobei das erzeugte Schwefelaluminium im Bade selbst oder durch reduzierende Gase (Kohlenwasserstoffe) zum Metall reduziert werden kann. In letzterem Falle reichert man das Bad durch Zusatz von Aluminiumsulfat mit den zur Wiederbildung des Schwefelaluminiums notwendigen Elementen an und erhält so nach der Gleichung



$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaF = Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4$$

neben dem regenerierten Fluoraluminium Alkalisulfat, das seinerseits mit Kohle im Bade selbst wieder zu Schwefelalkali zurückgebildet wird. **(D. R. P. 88 840.)**

Über Herstellung von Aluminiumchlorid aus gutem Ton oder Bauxit oder rohem Tonerdehydrat und Salzsäure unter hohem Druck siehe **D. R. P. 2248.**

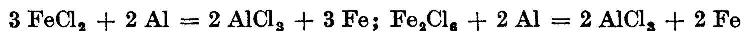
Krystallisiertes Aluminiumchlorid erhält man durch Eindampfen der 20—30grädigen Lösung im Vakuum bis zur Trockne oder bis das Abschleudern gebildeter Krystalle aus der Mutterlauge möglich ist und Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lauge des Aluminiumchlorids. **(D. R. P. 21 154.)**

Über Herstellung von *Aluminiumchlorid* in besonderer Apparatur durch Überleiten von Chlorwasserstoff über glühende Tonerde und Kohle siehe auch **D. R. P. 62 907.**

Zur Gewinnung von Aluminiumchlorid leitet man über rotglühendes, tonerdehaltiges Material bei Luftabschluß ein Gemenge von Chlorwasserstoff und *Erdöldampf* und verdichtet das abdestillierende Chlorid in geeigneten Vorrichtungen. **(E. P. 11 020/1888.)**

Auch durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über eine mit Kohle gemischte, 15—40% Aluminium enthaltende Kupferlegierung erhält man unter Rückgewinnung des Kupfers wasserfreies Aluminiumchlorid. **(Mabery, Ber. 1889, 2658.)**

Zur Herstellung von *eisenfreiem* Aluminiumdoppelchlorid behandelt man das wie üblich aus Tonerde, Kohle und Salz durch Überleiten von Chlor erhaltene Rohchlorid mit der dem festgestellten Eisengehalt der Charge entsprechenden Menge Aluminium (etwa 0,25%), arbeitet die Masse durch, bis die gelbliche Farbe verschwunden, demnach das Eisenaslz zerstört und metallisches Eisen gebildet ist



$$3\,FeCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Fe;\quad Fe_2Cl_6 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 2\,Fe$$

und zieht das flüssige reine Doppelchlorid von dem abgesetzten metallischen Eisen ab. **(D. R. P. 52 770.)**

Nach **A. P. 1 375 116** erhitzt man Tonerde zur Herstellung von Aluminiumchlorid zuerst, um sie wasserfrei zu machen, auf 1600—2000° und behandelt sie dann mit einem durch Kohlensäure verdünntenen Chlorgasstrom.

Zur Herstellung von Aluminiumchlorid behandelt man ein Gemisch von Aluminiumoxyd, Kohle und metallischem Aluminium mit Chlor. **(Norw. P. 33 718.)**

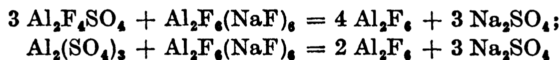
Zur Gewinnung von *wasserfreiem* Aluminiumchlorid behandelt man Aluminiumcarbid evtl. bei Gegenwart geringer Mengen metallischen Aluminiums bei 600—900° mit ebenso heißem, trockenem Chlorwasserstoffgas. **(D. R. P. 325 474.)**

Nach **Norw. P. 33 719** behandelt man zur Herstellung von Aluminiumchlorid *Aluminiumnitrid* mit Chlorgas.

434. Aluminiumfluorid, künstlicher Kryolith, Kryolithzerlegung, Chiolith.

Zur Gewinnung des für die frühere Aluminiumherstellung nötigen reinen, namentlich *eisenfreien Fluoraluminiums* trägt man in höchstens 95° warme 12proz. Flußsäure oder in entsprechend wärmer gehaltene Kieselflußsäure eisenarmes calciniertes Tonpulver ein, kühlt dann das erhaltene genau neutrale heiße Reaktionsgemisch auf mittlere Temperatur ab und extrahiert aus dem rasch filtrierten Rückstand das Fluoraluminium mit heißem Wasser. Die richtig geleitete Calcination des Tones ist für das Gelingen des Vorganges von ganz besonderer Bedeutung. — Zur Enteisenung einer etwa 15—16proz. Fluoraluminiumlösung behandelt man diese nach einem anderen Verfahren zur Entfernung der gelösten Metalle wie zur Reduktion des Eisenoxydes mit Schwefelwasserstoff, säuert das Filtrat schwach an, kühlt die Lösung stark ab und gewinnt so das krystallisierte Fluoraluminium mit 18 aq. Die Krystalle werden abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gedeckt und entwässert. **(D. R. P. 69 791 und 70 155.)**

Oder man erhitzt zur Herstellung von Fluoraluminium eine Lösung von *Tonerdesulfat* mit *Kryolith*, dampft die Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand und wäscht das Natriumsulfat aus, um das unlösliche Aluminiumfluorid rein zu erhalten. Das Tonerdesulfat kann auch durch Aluminium-Fluoridsulfat ersetzt werden, das beim Erhitzen einer Lösung von Tonerdesulfat mit Flußspat



$$3\,Al_2F_4SO_4 + Al_2F_6(NaF)_6 = 4\,Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4;$$
$$Al_2(SO_4)_3 + Al_2F_6(NaF)_6 = 2\,Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4$$

entsteht. **(E. P. 14 356/1887.)**

Man kann auch durch Glühen einer mit der äquivalenten Menge Aluminiumsulfat unter evtl. Zusatz von Alkalicarbonat zur Trockne gedampften Alkalifluoridlauge zum Aluminiumfluorid gelangen. **(D. R. P. 37 079.)**

Über künstlichen Kryolith und Kieselfluornatrium, deren Verwendung und Gestehungskosten siehe **Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 511.** 1913 wurden aus Grönland etwa 2000 t des natürlichen Minerales zum Preise von etwa 50 M. für 100 kg ausgeführt, künstlich erzeugt wurde etwa die Hälfte zu einem um 20% niedrigeren Preis. Der Kryolith wird neuerdings vor allem zur Herstellung von sog. Heißgußporzellan, einem ernstlichen Konkurrenzprodukt des Milchglases, verwendet. Die Nachfrage nach dem Mineral und dem Kunstprodukt bewirkte das Erscheinen von Ersatzmitteln auf dem Markte, von denen das eine aus Kieselfluornatrium und Flußspat bestehen und ein anderes, ein Gemenge von Feldspat mit Tonerdehydrat, Soda u. dgl., sein soll.

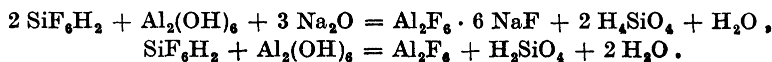
Zur Herstellung von künstlichem Kryolith für die Aluminiumgewinnung verschmilzt man nach der Gleichung



$$12\,NaF + Al_2(SO_4)_3 = Na_6Al_2F_{12} + 3\,Na_2SO_4$$

Fluornatrium mit Aluminiumsulfat. **(E. P. 12 135/1888.)**

Zur Verwertung des beim Aufschließen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsiliciums leitet man die Gase zur Verdichtung durch Vorlagen, behandelt die gewonnene, Kieselfluorwasserstoff enthaltende Kieselsäure mit Wasser und setzt diese Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure (12—15 proz.) mit Alkalien oder Tonerdehydrat um, so daß man gallertige Kieselsäure und Fluoraluminium gewinnt.



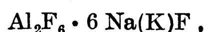
$$2\,SiF_6H_2 + Al_2(OH)_6 + 3\,Na_2O = Al_2F_6 \cdot 6\,NaF + 2\,H_4SiO_4 + H_2O\,,$$
$$SiF_6H_2 + Al_2(OH)_6 = Al_2F_6 + H_2SiO_4 + 2\,H_2O\,.$$

Beim Arbeiten nach der Gleichung



$$SiF_6H_2 + 6\ 6NaOH = NaF + H_4SiO_4 + 2\,H_2O$$

wird Alkalifluorid erhalten. Mischt man nun beide Flüssigkeiten, so erhält man Aluminiumalkalifluorid, das direkt als Trübungsmittel in der Milchglas- oder Emailindustrie verwendet werden kann. **(D. R. P. 53 045.)** Nach dem Zusatzpatent neutralisiert man die Kieselflußsäure mit einer verdünnten sodahaltigen Alkalialuminatlösung und erhält so bei einem Gehalt der letzteren von 25,75 g Tonerde im Liter und 3 Mol. Alkali pro Molekül Tonerde mit 8—10 grädiger Kieselflußsäure die reine Kryolithverbindung



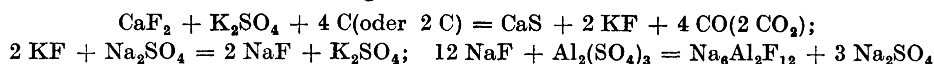
$$Al_2F_6 \cdot 6\,Na(K)F\,,$$

während in der kohlensäurehaltigen Flüssigkeit alle Kieselsäure gelöst bleibt. **(D. R. P. 55 153.)**

Durch Behandlung der bei der Herstellung von Aluminium aus Kryolith resultierenden Schlacke mit Aluminiumhydrofluorid bei Gegenwart von Wasser soll man wieder Aluminiumnatriumfluorid zurückerhalten können. **(E. P. 7685/1888.)**

Zur Herstellung von künstlichem Kryolith behandelt man eine wässerige Lösung von Alkalifluorid mit Aluminiumchlorid und trennt das gebildete Alkalichlorid durch Waschen mit Wasser von dem unlöslichen Fluorkalialuminium ab. **(D. R. P. 35 212.)**

Zur Herstellung von künstlichem Kryolith glüht man Flußspat mit Kaliumsulfat und Kohle, laugt die Masse mit Wasser aus, fällt aus der erhaltenen Kaliumfluoridlösung mit Natriumsulfat Fluornatrium aus und behandelt dieses mit schwefelsaurer Tonerde, wobei unter Rückbildung von Natriumsulfat nach den Gleichungen



$$CaF_2 + K_2SO_4 + 4\,C(\text{oder } 2\,C) = CaS + 2\,KF + 4\,CO(2\,CO_2);$$
$$2\,KF + Na_2SO_4 = 2\,NaF + K_2SO_4; \quad 12\,NaF + Al_2(SO_4)_3 = Na_6Al_2F_{12} + 3\,Na_2SO_4$$

Natriumaluminiumfluorid ausfällt. Man kann auch Fluorkalium direkt mit Tonerdesulfat behandeln und schließlich auch die Kaliumfluoridlösung in einer Operation mit Natrium- und Tonerdesulfat entsprechend der Gleichung



$$12\,KF + 3\,Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 = Na_6Al_2F_{12} + 6\,K_2SO_4$$

in Kryolith und Kaliumsulfat umwandeln. Es gelingt so, minderwertigen Flußspat auf reines, in genügender Menge aus der Natur nicht gewinnbares Produkt aufzuarbeiten **(D. R. P. 205 209.)**

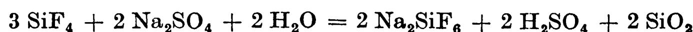
Zur gleichzeitigen Gewinnung von Kryolith neben Oxalsäure behandelt man Alkalioxalate in einer Lösung von Tonerdesulfat oder im Gemenge mit Tonerdehydrat und Wasser mit gasförmiger Fluorwasserstoffsäure und vermeidet so den Verlust an Schwefelsäure, der sich bei der üblichen Zersetzung des aus Alkalioxalat und Ätzkalk erhaltenen Calciumoxalates ergibt. Die Oxalsäure wird direkt in Form einer reinen Lösung gewonnen, die man vom künstlichen Flußspat filtriert. **(D. R. P. 214 040.)**

Zur Herstellung von Kryolith zersetzt man ein Gemenge von Kieselsäure im Schmelzfluß mit Bisulfat, läßt das nach der Gleichung



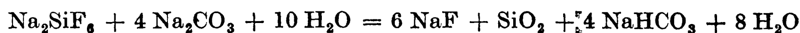
$$2\,CaF_2 + 4\,NaHSO_4 + SiO_2 = SiF_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O$$

entstehende Siliciumfluoridgas auf festes krystallisiertes Natriumsulfat einwirken und erhält so nach der Gleichung



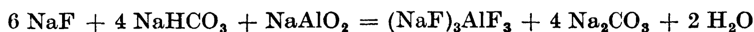
$$3\,SiF_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O = 2\,Na_2SiF_6 + 2\,H_2SO_4 + 2\,SiO_2$$

bei Rotglut Natriumsilicofluorid, das man nach seiner Trennung von der entstandenen Schwefelsäure oder dem Bisulfat mit der vierfachen molekularen Menge Krystallsoda im Krystallwasser verschmilzt. Das nach der Gleichung



$$Na_2SiF_6 + 4\,Na_2CO_3 + 10\,H_2O = 6\,NaF + SiO_2 + 4\,NaHCO_3 + 8\,H_2O$$

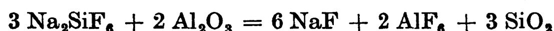
erhaltene Umsetzungsgemenge von Natriumfluorid, Bicarbonat und fester Kieselsäure wird ausgelaugt, worauf man die sich mit Wasser ergebende Lösung nach der Entfernung der Kieselsäure mit Aluminat fällt und den nach der Gleichung



$$6\,NaF + 4\,NaHCO_3 + NaAlO_2 = (NaF)_3AlF_3 + 4\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O$$

erhaltenen Kryolith von der aufarbeitbaren Sodalösung filtriert. Bedingung ist ein richtiges Verhältnis von Tonerde und Natriumoxyd in der Aluminatlauge. **(D. R. P. 307 525.)**

Zur Gewinnung von Doppelverbindungen des Aluminiumfluorids und Fluornatriums, die sich als Trübungsmittel für Emaille und Milchglas eignen, läßt man entsprechend der Gleichung



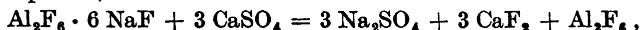
$$3\,Na_2SiF_6 + 2\,Al_2O_3 = 6\,NaF + 2\,AlF_6 + 3\,SiO_2$$

Tonerde oder tonerdehaltige Materialien (Kaolin oder Bauxit) bei Gegenwart von soviel heißem Wasser auf Kieselfluornatrium einwirken, daß die Kieselsäure kolloidal in Lösung geht und von den abgesetzten Fluorverbindungen abgezogen werden kann. Man erhält also z. B. den künstlichen Kryolith durch Umsetzung der wässerigen Suspensionen von 2800 g Kieselfluornatrium und 1600 g Tonerdehydrat in je 1—1,5 l 40° warmem Wasser. Wenn keine Entmischung mehr zu befürchten ist, beendet man die Reaktion durch Rühren und setzt dem Produkt die zur Kryolithzusammensetzung evtl. noch fehlende Menge Fluornatrium hinzu. **(D. R. P. 289 064.)**

Zur Gewinnung einer als Trübungsmittel für Emaille und Milchglas dienenden Doppelverbindung des Aluminiumfluorids und Fluornatriums vereinigt man ziemlich rasch eine 40° warme Suspension von 2,8 Tl. Kieselfluornatrium in 1—1,5 Tl. Wasser mit einer ebenso warmen Suspension von 1,6 Tl. Tonerdehydrat in derselben Wassermenge, rührt bis der Rührer stehen bleibt bzw. eine krümelige Masse entstanden ist, und erhält so ein leichtschmelzbares, 20% Kieselsäure enthaltendes Produkt von der Zusammensetzung $6\,NaF \cdot 2\,Al_2F_6 \cdot 3\,SiO_2$. **(D. R. P. 293 944.)**

Zur Herstellung von Kryolith und Flußsäure saugt man in üblicher Weise erzeugtes Fluorwasserstoffgas mittels einer mit Natriumaluminatlösung im Kreislauf betriebenen Flüssigkeitsstrahlpumpe aus dem Erzeugnisse ab. **(D. R. P. 320 690.)**

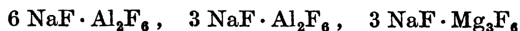
Zur Zerlegung des Kryoliths zwecks Abscheidung von Natriumsulfat und Gewinnung von Fluorverbindungen neben Tonerdesulfat setzt man 5 Tl. des Minerales im Schmelzfluß mit 12 Tl. wasserfreien Gips um,



$$Al_2F_6 \cdot 6\,NaF + 3\,CaSO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 3\,CaF_2 + Al_2F_6\,,$$

läßt nach 20—25 Minuten erkalten und kocht die zerkleinerte porzellanartige Masse wiederholt mit Wasser aus. Die eingedampften Laugen werden vom Gips befreit und zum Krystallisieren gebracht. Die Umsetzung läßt sich auch aus 1 Tl. Kryolith, 3 Tl. wasserhaltigem Gips und 30 Tl. Wasser in 6—8stündigem Kochprozeß vollziehen. Man filtriert dann vom Fluoraluminium und ausgeschiedenen Flußspat, wäscht den Rückstand, der auf Aluminiumsulfat und Flußsäure verarbeitbar ist, und dampft die Laugen zur Krystallisation ein. **(D. R. P. 52 636.)**

Über die Herstellung des dem Kryolith bzw. Chiolith entsprechenden Magnesiumanalogons



$$6\,NaF \cdot Al_2F_6\,,\quad 3\,NaF \cdot Al_2F_6\,,\quad 3\,NaF \cdot Mg_3F_6$$

durch Kochen von Fluornatrium mit Magnesia und Wasser und die evtl. Verwertbarkeit des Materials als billiger Ersatz des natürlichen Kryoliths siehe die Angaben von **M. Netto** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 45.**

Aluminiummetallgewinnung. Thermitverfahren. Heißbearbeitung.

435. Literatur, Allgemeines. Ältere Reduktionsmethoden.

Köhler, R., Das Aluminium. Altenburg 1898. — Winteler, F., Aluminiumindustrie. Braunschweig 1903. — Winteler, F., Die Anlagen der Aluminiumindustriegesellschaft Neuhausen. Neuhausen 1890. — Milde, V. E., Über Aluminium und seine Verwendung. 1899. Ferner die betreffenden Kapitel in den metallurgischen Spezialwerken, z. B. von Borchers u. a. — Krause, Das Aluminium und seine Legierungen, Eigenschaften, Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung. Wien 1919.

Über die Aluminiumindustrie und -erzeugung siehe z. B. folgende Arbeiten: Gegenwart und Zukunft der Aluminiumindustrie in **Zeitschr. f. Metallkunde 1921, 345;** Aluminiumweltproduktion 1918—1920 in **Chem.-Ztg. 1922, 719;** Aluminiumerzeugung Deutschlands in **Chem.-Ztg. 1922, 14, 236;** Aluminiumindustrie und -einfuhr Japans 1913—1919 in **Chem.-Ztg. 1921, 331;** Aluminiumindustrie Canadas 1910—1921 in **Chem.-Ztg. 1922, 559.**

Über Aluminiumgefäße und -apparate berichtet **K. Micksch** in **Zeitschr. f. Kohlens.-Ind. 1920, 7.**

Deville ist es gelungen, das von **Wöhler** entdeckte Metall der Tonerde in festen Metallkügelchen von silberähnlichem Ansehen zu erhalten, und zwar dadurch, daß er ein Gemisch (nach **Wöhler** dargestellt) von Chlornatrium, Chloraluminium und Metall in einem Porzellantiegel bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Chlorides bei heftiger Rotglühhitze behandelte. **Chapelle** (siehe **Cosmos, Livraison 8, 247**) erwähnt der Darstellung dieses Metalls durch Behandlung einer Mischung aus Tonerde, Kohle und Kochsalz bei hoher Temperatur und in verschlossenen Gefäßen. Er gibt an, nach diesem Verfahren kleine Kügelchen von silberweißem, dehnbarem Aluminium erhalten zu haben.

Die drei älteren Prozesse der Aluminiumherstellung sind Reduktionsverfahren. **Salindres** reduzierte Aluminiumchlorid mit Kryolith als Flußmittel, **Netto** letzteren und **Grabau** Aluminiumfluorid, und zwar in jedem Falle mit Natrium, also in enger Anlehnung an die ursprünglichen Verfahren von **Wöhler** und **Deville.** Diese Methoden sind sämtlich verlassen und man arbeitet ausschließlich auf schmelzflußelektrolytischem Wege nach **Héroult** durch Reduktion elektrisch geschmolzener Tonerde mittels Kohle bzw. nach dem älteren Verfahren von **Cowles,** das sich von der Héroultschen Methode nur dadurch unterscheidet, daß das Tonerdematerial, z. B. Korund in elektrisch geschmolzenem Kupfer durch Kohle reduziert wird, so daß man nicht reines Aluminium, sondern Aluminiumbronze erhält. Die Methoden zur Aluminiumgewinnung auf wässrig-elektrolytischem Wege führten in keinem Falle zum Ziel.

Über die Anfänge der Fabrikation des Aluminiums siehe die Arbeiten von **Deville, C. Brunner** u. a., über die in **Dingl. Journ. 137, 125; 139, 207; 140, 357** berichtet wird.

Über die Aluminiumgewinnungsverfahren bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts siehe die Abhandlung von **H. Bucherer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 515.**

Eine in vieler Hinsicht heute noch sehr wertvolle Arbeit ist die 1890 von der Aluminium-industrie-A.-G. in Neuhausen herausgegebene Schrift über das Aluminium, in der nicht nur die Fabrikation, die Art der Ausgangsmaterialien, die Eigenschaften des Metalles, seine Verwendung, Behandlung und Bearbeitung geschildert ist, sondern die auch ausführliche Mitteilungen über das Schmelzen, Löten und galvanische Plattieren des Aluminiums enthält. Weiter werden die damals bekannten Aluminiumlegierungen wie Aluminiumbronze, Aluminiummessing usw. einer ausführlichen Besprechung unterzogen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 433 u. 483.)**

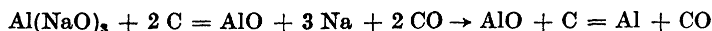
Über den Stand der Aluminiumindustrie im Jahre 1908, die Art der elektrolytischen Methoden und Vorrichtungen, die Rentabilität und die Marktverhältnisse mit Angaben über die den einzelnen Großfirmen der Welt zu dem genannten Zweck zur Verfügung stehenden Kraftmengen siehe das Referat über eine Arbeit von **R. Pitaval** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 606.**

Nach **D. R. P. 22 150** soll es gelingen durch Erhitzen eines aus Aluminiumchloridlösung und Ruß erhaltenen Gemenges von Tonerde und Kohle im Kohlensäurestrom Aluminium als poröse schwammförmige Masse zu erhalten, die dann ähnlich wie in **E. P. 1058/1882** beschrieben ist durch einen Bessemer-Läuterungsprozeß raffiniert wird. Vgl. **E. P. 4087/1879.**

Man reduzierte das Aluminiumchlorid z. B. auch durch Natriumdämpfe, die aus einer Mischung von Soda, Kreide und Holzkohle separat erzeugt auf das aus dem Korund- oder Bauxitgemenge mit 10% Fluornatrium und 10% Fluorcalcium gewonnene Chloraluminium zur Einwirkung gebracht wurden. **(D. R. P. 27 572.)** Vgl. **[I. 436]** und **E. P. 1909/1879:** Anwendung von Tonerde, Kohle und Kochsalz.

Ein Aluminiumherstellungsverfahren beruht auf der Reduktion von Tonerdeverbindungen durch Zink bei 600—900°, folgende Trennung des Aluminiums von dem Zink durch Oxydation oder Verflüchtigung des letzteren und schließliche Reinigung des Aluminiums von Fremdmetallen durch oxydierende Raffinierung zwischen 800 und 2000°. **(D. R. P. 57 807.)**

Auch durch Erhitzen eines getrockneten Breies von Kohlepulver und aus reiner Tonerde und Natronlauge bereitetem Aluminat



$$Al(NaO)_3 + 2\,C = AlO + 3\,Na + 2\,CO \rightarrow AlO + C = Al + CO$$

wollte ein Erfinder durch bloße Destillation und folgendes Glühen des Aluminiumoxyds mit Kohle im Schachtofen Aluminium herstellen. **(D. R. P. 59 888.)**

Zur Herstellung von Aluminium und seinen Legierungen verschmilzt man ein Gemenge von Aluminiumsulfat und Pech in einem besonders konstruierten Ofen. **(A. P. 962 532 und 964 566.)**

Auch durch Verschmelzen eines getrockneten Gemenges von Tonerdehydrat mit heißem Teer oder Kohlenwasserstoffen im elektrischen Ofen soll man Aluminium herstellen können. **(E. P. 21 696/1892.)**

Die Gewinnung von Aluminium und Magnesium aus Oxyden durch Reduktion im luftleeren Raum oder in einem Strom von Wasserstoff- oder Stickstoffgas zwecks Unschädlichmachung des gebildeten Oxyds ist in **D. R. P. 49 329** beschrieben. Vgl. **D. R. P. 48 040.**

Über Herstellung von Aluminium durch Verschmelzen des aus Schwefelaluminium und trockenem Leuchtgas erhaltenen koksartigen Körpers mit einem Flußmittel siehe **D. R. P. 83 638.**

Siehe auch das Verfahren der Aluminiumherstellung durch Erhitzen eines Gemenges von Tonerde mit Holzkohle oder Teer in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre und Reduktion des erhaltenen Aluminiumsulfides durch Kohlenwasserstoffe bei Rotglut nach **E. P. 4546/1887.**

Zur Herstellung von Aluminium erhitzt man poröse Aluminiumverbindungen, z. B. das calcinierte Sulfat in der Atmosphäre eines schwefelkohlenstoffhaltigen Reduktionsgases. Es bildet sich so fortschreitend über ein bei der angewendeten Temperatur unschmelzbares, Kohle und Schwefel enthaltendes Zwischenprodukt, gleichzeitig Aluminiumsulfid und Aluminium unter geringerem Wärmeaufwand als sonst nötig ist, um die Reaktionsmasse zu schmelzen. **(D. R. P. 160 286.)**

Nach einem anderen Verfahren mischt man Schwefel und Kohlenstoff z. B. in Form von Erdöl mit Tonerde, glüht die Masse, läßt sie erkalten und erhitzt sie dann mit Metallspänen auf Weißglut; man soll auch so Metalle von Art des Aluminiums, Magnesiums oder Calciums gewinnen können. **(E. P. 10 043/1887.)**

Zur Herstellung von Aluminium glüht man möglichst reinen, vorher auf etwa 1800° erhitzten Ton (4 kg) mit 700 g Beinschwarz, 600 g 60grädiger Schwefelsäure und 600 ccm Erdöl etwa 45 Minuten unter möglichstem Luftabschluß bei 1200—1600°. Das mit mehr oder weniger Phosphor oder Silicium verunreinigte Aluminium wird durch Umschmelzen mit Kalk gereinigt. **(D. R. P. 140 231.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man, um alle fremden Beimischungen zu entfernen, dem Gemenge noch überschüssigen Kalk zu. **(D. R. P. 141 105.)**

Zur Herstellung von Aluminium in sehr reiner Form, auf billigem Wege, erhitzt man Aluminiumsilicid in kohlenstoffreichem Dampf, z. B. im Leuchtgasstrom, bis zur Verdampfung oder leitet Aluminium-Siliciumdämpfe über festen Kohlenstoff. Das erhaltene Aluminium oder die bei Gegenwart eines anderen Metalles gebildete Aluminiumlegierung läßt sich leicht, z. B. durch Niederschmelzen unter einer Kochsalz-Kaliumchloridschicht, vom Siliciumcarbid trennen, das in den Salzen suspendiert bleibt und nach Auflösen der Schlacke in Wasser zurückgewonnen werden kann. **(D. R. P. 242 311.)**

Zur Herstellung von Alkali-, Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen oder Legierungen dieser Metalle aus ihren Oxyden oder Salzen, die mit dem Sulfat oder Sulfit eines anderen Metalles und einem Reduktionsmittel vermengt sind, erhitzt man das Gemenge z. B. von 100 Tl. Aluminiumsilicat (Ziegelmehl), 33 Tl. Natriumsulfit und 11 Tl. Schwefel während 5—7 Stunden auf 800—900° und erhält so nach Verbrennung des größten Teiles des Schwefels in einer glasartigen Schlacke das betreffende Metall, in vorliegendem Falle Aluminium. **(D. R. P. 159 632.)** — Vgl. **[614].**

436. Kryolithreduktion, Fluoraluminiumschmelze.

Nach **E. P. 97/1883** verschmilzt man Kryolith mit Calciumchlorid und reduziert das erhaltene Aluminiumchlorid mit Mangan, dem auch Natrium zugesetzt werden kann. Vgl. **D. R. P. 14 495.**

Um bei der Aluminiumherstellung durch Reduktion mittels Natriums zu heftige Reaktion zu vermeiden, erwärmt man letzteres, mit der dreifachen Menge Kryolithpulver bedeckt, auf etwa 100°, und verwendet das so vorerwärmte Metall zur Reduktion des Kryoliths, wobei das evtl. mitzulegierende Kupfer in Form von Körnern beigegeben werden kann. Eine Vorrichtung ist in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 42 578.)**

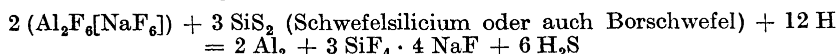
Bei der Aluminiumgewinnung nach dem Verfahren von **Netto** erhitzt man 100 Tl. Kryolith und 30—100 Tl. abgeknistertes Kochsalz im geschlossenen feuerfesten Tontiegel auf Rotglut, führt dann etwa 35 Tl. Natrium auf den Boden des Bades und gießt den Tiegelinhalt nach wenigen Augenblicken zur Erstarrung in eine gußeiserne Form, um schließlich den Aluminiumklumpen nach dem Erkalten durch Abschlagen von der Schlacke zu trennen. Man erhält so nicht nur gegen die früheren Methoden eine um das doppelte gesteigerte Aluminiumausbeute, sondern das Metall schließt auch höchstens 1—1,5% Verunreinigungen ein und bildet einen Regulus, besonders wenn man die noch flüssige Schmelze nach der Umsetzung mit einem Kupferstabe durchrührt. **(D. R. P. 45 198.)**

Die nähere Beschreibung des Verfahrens der Aluminiumherstellung durch Reduktion des Kryoliths mit Natrium nach **D. R. P. 45 198** bringt **Netto** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 448 u. 513.**

Über Herstellung von reinem Aluminium durch Reduktion des Kryoliths in einer Kochsalzschmelze mit metallischem Natrium siehe **D. R. P. 50 723.** Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Eisen und Silicium leichter reduzierbar sind als Aluminium, so daß das Natrium im wesentlichen die beiden genannten Stoffe reduziert, wobei man das aus evtl. Mangel an Natrium in der Schmelze verbleibende fein verteilte Silicium mit Hilfe von Kupfer, das man der Schmelze zusetzt, aufnimmt.

Auch durch zweistündiges Verschmelzen einer Mischung von 100 Tl. Kryolith und je 50 Tl. Bauxit und Koks im Kohlentiegel und folgendes Verschmelzen der Schlacke mit je 25 Tl. Alkalichlorid soll man Aluminium bzw. seine Legierungen erhalten können, letzteres, wenn man Metall und Schlacke durch schmelzendes Zink oder Kupfer trennt. **(E. P. 5316/1888.)**

Ein Aluminiumherstellungsverfahren, das nach der Gleichung



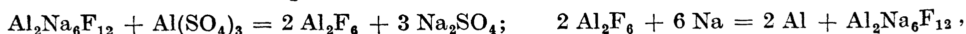
$$2\,(Al_2F_6[NaF_6]) + 3\,SiS_2 \text{ (Schwefelsilicium oder auch Borschwefel) } + 12\,H$$
$$= 2\,Al_2 + 3\,SiF_4 \cdot 4\,NaF + 6\,H_2S$$

vor sich geht, ist in **D. R. P. 57 369** beschrieben.

Zur Herstellung von Aluminium soll man ein Gemisch von Kryolith und Sand in einem mit Koks oder einem feuerbeständigen Material ausgelegten Tiegel nach Bedeckung mit gebranntem Kalk im Leuchtgasstrom erhitzen. Das Verfahren soll sich bei Zusatz von Kupfer, Zink, Zinn, besonders aber von etwa 7% Silicium enthaltendem Eisen auch zur Herstellung von Legierungen bzw. Ferroaluminium eignen. **(D. R. P. 54 133.)**

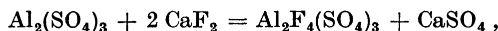
Es wurde ferner vorgeschlagen, die Tonerde und das Fluorcalcium in einem Graphittiegel zu schmelzen und reduzierende Gase anzuwenden, die die Tiegelwände durchdringend die Oxyde reduzieren und so zur Bildung von metallischem Aluminium führen. **(D. R. P. 57 768.)**

Nach dem in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 149** näher beschriebenen Verfahren des **D. R. P. 48 535** gestaltet man den Fluoraluminiumreduktionsprozeß mit Natrium zu einem Kreisverfahren im Sinne der Gleichungen



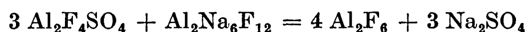
$$Al_2Na_6F_{12} + Al(SO_4)_3 = 2\,Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4; \qquad 2\,Al_2F_6 + 6\,Na = 2\,Al + Al_2Na_6F_{12},$$

wobei man Flußspat mit verwendet und den durch letzteren nicht zersetzten Aluminiumsulfatanteil durch Kryolith zu Fluoraluminium umsetzt. Man behandelt in diesem Sinne Tonerdesulfatlösung mit Flußspatpulver, so daß sich Gips abscheidet und ein Fluorsulfat in Lösung geht:



$$Al_2(SO_4)_3 + 2\,CaF_2 = Al_2F_4(SO_4)_3 + CaSO_4\,,$$

mischt soviel Fluoralkali bzw. Kryolith zu der eingedickten Lösung, als der im Fluorsulfat enthaltenen Schwefelsäure entspricht, trocknet, glüht, laugt aus und erhitzt das erhaltene Fluoraluminium



$$3\,Al_2F_4SO_4 + Al_2Na_6F_{12} = 4\,Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4$$

mit der theoretisch nötigen Menge Natrium, wobei man gleichzeitig Kryolith als Nebenprodukt gewinnt.

Zur Reduktion von Metalloxyden durch Metallcarbide in Gegenwart eines Flußmittels wendet man letzteres als schmelzflüssiges Bad an zu dem Zwecke, um die Reaktion kontinuierlich und unterhalb der Oxydschmelztemperatur zu ermöglichen. Schmilzt man z. B. ein Gemisch von Kryolith mit 25% Lithiumfluorid, löst in der Schmelze Aluminiumoxyd, fügt dann Aluminiumcarbid hinzu und setzt weiter, wenn die Reaktion aufgehört hat, mehr Oxyd und dann auch mehr Carbid hinzu, so sammelt sich das geschmolzene Aluminium unter der Masse an und kann von Zeit zu Zeit abgezogen werden. Zur Erleichterung des Schmelzens setzt man dem Bade Kaliumfluorid zu; das Lithiumfluorid bewirkt das leichtere Absetzen des Aluminiums. **(D. R. P. 146 668.)**

437. Schmelzflußelektrolyse: ältere Verfahren.

Die Gewinnung von Aluminium auf elektrolytischem Wege aus geschmolzenem Fluoraluminium, erhalten durch Schmelzen von Aluminiumsilicat und Kryolith, ist u. a. auch in **D. R. P. 31 089** beschrieben; auch durch elektrische Reduktion eines Gemenges von Tonerde mit Kohlenpulver will man nach **A. P. 324 659** unter Zusatz eines Metalles, das nachträglich durch Amalgamation wieder entfernt wurde, Aluminium erhalten haben. Vgl. auch die älteren aussichtslosen Verfahren der **E. P. 1639/1884, D. R. P. 32 644, 40 626** usw.

Das Héroultsche Aluminiumverfahren der Aluminiumbronzegewinnung durch Schmelzflußelektrolyse von Tonerde mit Kupferkathoden und Kohleanoden ist mit der zugehörigen Apparatur in **E. P. 16 853/1887** beschrieben.

Das Cowlesverfahren der Aluminiumherstellung durch Elektrolyse eines Schmelzflusses von Tonerde und Kohle, das jedoch im besten Falle zu Aluminiumbronze führte und im übrigen der Idee nach den damals schon bekannten Verfahren von **Grove, Pichon** und **W. Siemens** nachgebildet war, ist in **D. R. P. 33 672, 34 730, 36 601** und **36 602** beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur schmelzelektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus Tonerde, Kochsalz und Kohle in einer Schmelze von 45 Tl. Magnesiumchlorid, 25 Tl. Kaliumchlorid und 40 Tl. Kochsalz sind in **E. P. 16 794/1889** beschrieben.

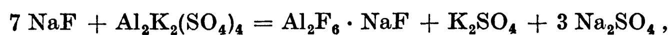
Über elektrolytische Schmelzflußreduktion von Aluminiumchlorid und -fluorid und die Erzeugung von metallischem Aluminium siehe **D. R. P. 82 148.**

Über Gewinnung des Aluminiums aus seiner Eisenlegierung, die man auf elektrolytischem Wege mit Eisenkathoden in mit Bariumfluorid als Flußmittel versetztem Aluminiumnatriumfluorid als Elektrolyten erhält, siehe **D. R. P. 59 406.** Man erhitzt die Legierung mit Schwefel unter Zusatz leicht schmelzender, die Metalle chemisch nicht verändernder Flüsse, also z. B. in einem Bade aus Natrium- und Kaliumchlorid mit Salpeter, und erhält so



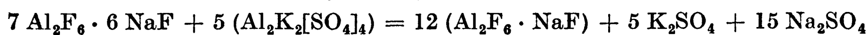
$$Al_9Fe = Al_3Fe + 6\,Al,$$

neben dem Aluminium eine von neuem als Kathode in den Prozeß einführbare Legierung, die dann abermals angereichert wird. Nach einem Zusatzpatent kann man die Doppelfluoride von Aluminium mit einem Alkalimetall zusammen mit Kochsalz verschmolzen als Elektrolyt verwenden:



$$7\,NaF + Al_2K_2(SO_4)_4 = Al_2F_6 \cdot NaF + K_2SO_4 + 3\,Na_2SO_4\,,$$

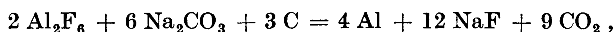
entfernt dann aus dem gewonnenen Doppelfluorid durch Auswaschen mit Wasser die Sulfate und verwendet das Doppelfluorid mit Kochsalz verschmolzen wieder zur Elektrolyse, wobei man zweckmäßig, um den zerstörenden Einfluß des Natriumfluorids auf den Tontiegel vorzubeugen, Flußspat zusetzt. Die Zersetzungsgleichung



$$7\,Al_2F_6 \cdot 6\,NaF + 5\,(Al_2K_2[SO_4]_4) = 12\,(Al_2F_6 \cdot NaF) + 5\,K_2SO_4 + 15\,Na_2SO_4$$

(Einwirkung des Alauns auf das Doppelfluorid) gilt dann, wenn die Schmelze nach Einwirkung des Stromes noch viel Doppelfluorid enthält. **(D. R. P. 59 447.)**

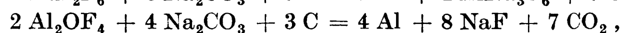
Zur Herstellung von Aluminium schmilzt man ein nach den Gleichungen



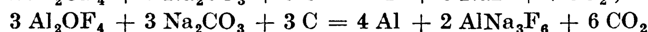
$$2\,Al_2F_6 + 6\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + 12\,NaF + 9\,CO_2\,,$$



$$4\,Al_2F_6 + 6\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + 4\,AlNa_3F_6 + 9\,CO_2\,,$$



$$2\,Al_2OF_4 + 4\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + 8\,NaF + 7\,CO_2\,,$$



$$3\,Al_2OF_4 + 3\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + 2\,AlNa_3F_6 + 6\,CO_2$$

zusammengesetztes Gemenge von Aluminiumfluorid bzw. Aluminiumoxyfluorid mit Soda oder anderen basischen Stoffen im elektrischen Lichtbogen und erhält so am negativen Pol das Metall und am positiven Pol Kohlensäure, während als Nebenprodukt Fluornatrium oder Kryolith gewonnen werden. **(D. R. P. 62 851.)**

Besonders reines Aluminium erhält man durch die Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumsulfid, wobei als Lösungsmittel zweckmäßig Kochsalz angewendet wird. Bei dem Verfahren leiden die Kohleelektroden kaum, die Reduktion geht bei relativ geringer Stromstärke vor sich und Kurzschluß wird vermieden, da das Aluminium auf den Boden des Zersetzungsgefäßes sinkt. Zweckmäßig arbeitet man in einer Atmosphäre reduzierend wirkender Gase. **(D. R. P. 68 909.)**

Zur direkten Darstellung von Aluminium aus Ton schließt man diesen mit Schwefelsäure auf, erhitzt das erhaltene Aluminiumsulfat mit Natriumfluorid zum Schmelzen:



$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaF = Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4 \quad \text{oder} \quad Al_2(SO_4)_3 + 12\,NaF = Na_6Al_2F_{12} + 3\,Na_2SO_4\,,$$

reduziert durch Eintragen von Kohle das gebildete Natriumsulfat zu Sulfid und verwendet das Umsetzungsprodukt des letzteren mit dem gebildeten Natriumfluorid direkt als Elektrolyten zur Aluminium-Schmelzflußelektrolyse. Da die gebildeten Fluoride und Sulfide jedes feuerfeste Material stark angreifen, arbeitet man in einem mit gekühltem Eisenherd ausgestatteten Flammofen, wobei sich aus der geschmolzenen Masse auf der Oberfläche des Eisens eine Kruste bildet, die es vor der schädlichen Einwirkung der Schmelze schützt. **(F. Gruy, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 290.)**

438. Neuere Methoden. Elektrolytische Aluminiumreinigung. Naßelektrolyse.

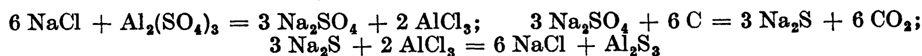
Zur elektrolytischen Reindarstellung von Aluminium verwendet man bei der Elektrolyse der Doppelfluoridverbindungen von Aluminium und Natrium das unreine Aluminium in schmelzflüssigem Zustande als Anode, wobei sich an der Kathode reines Aluminium abscheidet und die anodischen Verunreinigungen die geringere Verwandtschaft zum Fluor haben als Aluminium, ungelöst bleiben, während jene mit größerer Affinität zum Fluor im Bade in Lösung gehen. **(D. R. P. 133 909.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium verarbeitet man einen Elektrolyten, den man durch Verschmelzen von 2 Mol. Aluminiumfluorid und 6 Mol. Schwefelnatrium erhält. Roher Bauxit wird mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, worauf man das gebildete Fluoraluminium durch Zusatz von Aluminiumoxyd vom Eisen, Kiesel- und Titansäure befreit. Die nötige Fluorwasserstoffsäure gewinnt man durch die Zersetzung des als Elektrolysenrückstand verbleibenden Natriumfluorides mittels Schwefelsäure, die durch die Oxydation des an der Anode freiwerdenden Schwefels gewonnen wird. Das Schwefelnatrium schließlich regeneriert man durch Reduktion des bei der Behandlung des Natriumfluorides resultierenden Natriumsulfates. Man elektrolysiert bei 850° mit Gleichstrom von 5—6 Volt Spannung und einer Dichte von 0,6 Amp./qcm. **(D. R. P. 148 627.)**

Zur Herstellung von Aluminium aus natürlichem Bauxit erhitzt man die aus ihm nach **D. R. P. 204 004** im elektrischen Ofen unter Zusatz von Bor und so viel Kohle als zur Reduktion der Borverbindung nötig ist, erhaltene Tonerde, nach Abtrennung der Borlegierung, sofort in einem zweiten Ofen und reduziert in ihm den Bauxit auf elektrolytischem Wege. Als Nebenprodukt wird eine für zahlreiche Zwecke verwendbare Bor-Eisenlegierung von großer Härte gewonnen. **(D. R. P. 205 790.)**

Zur Reduktion von Tonerde erhitzt man sie in Mischung mit Kohle und mit Verbindungen des Bariums oder Strontiums oder mit dem Metalle selbst im elektrischen Lichtbogen und vermeidet so, wie dies bei der Reduktion mit Alkali- und Erdalkalimetallen der Fall ist, die Verflüchtigung der Tonerde und des Aluminiums bei hohen Temperaturen und die Rückbildung der Tonerde aus Aluminium und entweichendem Kohlenoxyd. **(D. R. P. 206 588.)**

Zur Gewinnung von Aluminium vermahlt man wasserfreies Aluminiumsulfat mit der gleichen Menge eines kohlenstoffhaltigen Stoffes, teigt das Pulver mit Wasser an, trocknet, vermahlt wieder fein und bringt das Mehl in ein im elektrischen Ofen geschmolzenes Kochsalzbad, dessen spez. Gewicht 2,54 nicht übersteigen soll, damit das Aluminium nach unten sinkt und abgestochen werden kann. Nach den Gleichungen



$$6\,NaCl + Al_2(SO_4)_3 = 3\,Na_2SO_4 + 2\,AlCl_3; \qquad 3\,Na_2SO_4 + 6\,C = 3\,Na_2S + 6\,CO_2;$$
$$3\,Na_2S + 2\,AlCl_3 = 6\,NaCl + Al_2S_3$$

erhält man, besonders bei Anwesenheit von Fluoriden, die die Flüssigkeit des Bades begünstigen, während Lithiumsalze sie verringern, bei entsprechender Regelung der Stromstärke metallfreies reines Aluminium. **(A. P. 996 094.)**

Über Herstellung von Aluminium durch Einblasen von Wasserstoffgas und Kohlenstoffstaub oder Kohlenwasserstoffdampf in die elektrisch geschmolzene Tonerde siehe **D. R. P. 330 988.**

Über Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege in einem Elektrolyten aus geschmolzenem Floraluminium und dem Fluorid eines elektrolpositiveren Metalles siehe D. R. P. 183 909.

Zum Reinigen von Aluminium setzt man der Schmelze Bichromat, Permanganat, Chromsäure oder ähnliche, in der Wärme Sauerstoff entwickelnde Stoffe zu, die die Verunreinigungen verbrennen und zur Verschlackung bringen. Zweckmäßig setzt man überdies ein die Schlacken

sammelndes Flußmittel oder auch andere Stoffe zu, die, wie z. B. die Chromate oder Bichromate der Schwermetalle, geeignet sind, zu gleicher Zeit ihre Basis in das Aluminium einzuführen, sodaß man zu mangan-, nickel-, kupfer-, zink- oder molybdänhaltigen Aluminiumlegierungen gelangen kann. **(D. R. P. 96 233.)**

Zur Reinigung metallischen Aluminiums oder zur Herstellung von reinem Aluminium reduziert man Bauxit durch starkes Erhitzen mit Kohle oder elektrolytisch in einem Fluoridbade, bringt das Reduktionsprodukt auf den Boden einer elektrolytischen Zelle, die als Elektrolyt mit Tonerde gesättigten Kryolith oder ähnlich wirkende Materialien (Bariumchlorid, Calcium- oder Natriumfluorid) und als Kathode Aluminium oder Kupfer enthält, und hebt das während der Elektrolyse des Schmelzflusses an die Oberfläche steigende Aluminium ab, während der Bodenrückstand von Eisen, Kohle, Silicium und Titan bekannten Zwecken zugeführt wird. **(D. R. P. 186 182.)**

Neuerdings ist ein Verfahren bekanntgeworden, demzufolge man zur Reinigung des Aluminiums, namentlich zur Herabsetzung seines Eisengehaltes auf 0,02% und weniger, das langsam zur Schmelztemperatur erhitzte Metall zwecks Filtration der niedrig schmelzenden Legierungen der verunreinigenden Metalle durch die im Schmelzfluß befindlichen reinen Aluminiumkrystalle filtriert. Die Apparatur ist in **D. R. P. 326 160** beschrieben. Vgl. **[3]**.

Zur Reinigung von krystallinisch-körnigem aluminiumhaltigem Gut behandelt man es in Mehlform mit Wasserglas. **(A. P. 1 400 495.)**

Ein eigentümliches Verfahren der elektrolytischen Abscheidung von Aluminium und Magnesium ist in **D. R. P. 58 136** beschrieben. Der Aluminiumelektrolyt soll sich z. B. zusammensetzen aus 600 g Schwefelsäure, 500 g Wasser, 800 g Weinsäure (600 g Citronen- oder 530 g Oxal- oder 1000 g Bernstein- oder Äpfelsäure), 600 g Aluminiumhydrat und 800 g Stärke. Man kocht das Ganze zur Verzuckerung der letzteren 6 Stunden, neutralisiert dann mit 1500 g kohlensaurem Kalk und verdünnt die Aluminiumtraubenzuckerlösung auf 100 l. Bei der Elektrolyse soll man unter dem Einfluß eines starken Stromes schwammförmiges Metall erhalten, das unter Druck geschmolzen und in Barren gegossen wird. Auf ähnliche Weise soll man auch die verschiedenartigsten Legierungen auch des Magnesiums erhalten können.

Die elektrolytische Gewinnung von Aluminium mit Verwendung einer Lösung von Aluminiumhydrat in Natronlauge als Elektrolyt in besonderer Vorrichtung, in der sich das gebildete Aluminium mit dem Quecksilber der Kathode zu einem Amalgam vereinigt, ist in **D. R. P. 83 109** beschrieben.

439. Thermitreaktion. Literatur, Allgemeines, Tiegelauskleidung, Eisenoxyde.

Goldschmidt, Th., Die Verwendung des Thermitverfahrens. Essen-Ruhr 1903. — Ders., Das Goldschmidtsche aluminiumthermische Verfahren. Essen 1903.

Nähere Angaben und Beispiele über die Anwendung des Thermitverfahrens brachte **H. Goldschmidt** auf der Chemikertagung Hannover 1900.

Die theoretischen Grundlagen der Thermitreaktion entwickelt **H. Goldschmidt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 699.** Vgl. ebd. **1898, 821** und **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1904, Nr. 27 u. 28.**

Die technische Ausführung des Thermitschweißverfahrens mit Hilfe einer besonders gebauten Trichtervorrichtung beschreibt **H. Goldschmidt** in **Z. f. Elektrochem. 7, 935.**

Über die Ausführung des Thermitverfahrens im elektrischen, mit Magnesit gefütterten Lichtbogenofen unter Zusatz von Flußspat zur Milderung der Reaktion und die Herstellung der verschiedensten Metalle auf diesem Wege aus den betreffenden Oxyden siehe **O. P. Watts, Am. Elektrochem. Soc. 1905 vom 18. Sept.**

Das Thermitverfahren beruht allgemein auf der sehr großen Verwandtschaft des Aluminiums zum Sauerstoff, die in der hohen Bildungswärme des Oxydes ($^1/_3$ Al + $^1/_2$ O = 66 Cal.) ihren Ausdruck findet, im speziellen auf der Reduzierbarkeit von Metalloxyden unter dem Einflusse der hohen Wärme, die beim Verbrennen von Aluminiumpulver frei wird. Man mischt, wenn es sich um die Gewinnung sonst schwierig herstellbarer Metalle handelt, das betreffende Metalloxyd mit Aluminiumpulver (Thermit) und setzt das Gemenge mit einer Zündpille, die aus Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd besteht, in Brand. In ähnlicher Weise bewirkt man die Schweißung z. B. von Schienen, Rohren usw., ohne Anwendung des Schmiedefeuers, wobei das aus dem Oxyd frei werdende geschmolzene Metall in die hoch erhitzten Stoßfugen einfließt. Über die Bereitung der für den vorliegenden Zweck besonders geeigneten Eisenoxyde s. auch [37].

Stets reagieren Schwermetalloxyd + 2 Al unter Bildung von Schwermetall und Al_2O_3, wodurch zugleich eine Methode der Gewinnung sehr reiner Tonerde als Nebenprodukt gegeben ist **[427]**, **[551]**.

Nach einem dem späteren Thermitverfahren ähnlichen Prozeß erhielt **Gattermann** Silicium durch Erhitzen von 10 Tl. Magnesiumpulver mit 40 Tl. Quarzsand bis unter Erglühen der Masse Reaktion eintrat. Die reduzierte Kieselsäure wird zur Zerstörung des gebildeten Siliciummagnesiums mit Salzsäure behandelt und zur Gewinnung von krystallisiertem Silicium im mit Lehm verschlossenen Tiegel mit Zink bis nahe zum Siedepunkt des letzteren erhitzt. Auf ähnliche Weise gelang auch die Erzeugung von ebenfalls krystallisiertem Bor aus Magnesiumpulver und der doppelten Menge Boraxmehl. **(Ber. 1889, 186.)**

Das **Goldschmidt**sche Thermitverfahren war unter **D. R. P. 96 317** geschützt. Nach den Ansprüchen mischt man zur Herstellung schwerschmelzbarer Metalle und ihrer Legierungen Metallverbindungen mit Aluminium- oder Aluminium-Magnesiumpulver, bringt das Gemenge an einer Stelle zur Reaktionstemperatur (Gebläsestichflamme oder Zündkirsche) und erhält so nach Beendigung der unter lebhaftem Aufglühen sich rasch vollziehenden Reaktion unter der Schlacke das geschmolzene Metall bzw. die Legierung. In diesem Patent ist als Beispiel die Herstellung des Mangans aus Manganoxydul und Aluminium in einem mit Magnesium ausgekleideten Tiegel beschrieben.

Man bereitet die Zündkirschen am besten aus einem knetbaren Gemenge von Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd, das durch einen Klebstoff zusammengehalten wird, steckt in die kugelförmig geformte Masse ein Stück Magnesiumband und läßt trocknen. Ein Gemisch von Aluminiumpulver und Natriumsuperoxyd ist ungeeignet, da es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart geringster Mengen Feuchtigkeit verrieben explosionsartig entzündet.

Metallothermische Massen zum Erhitzen aller möglichen Stoffe, für Sprengzwecke und zur Herstellung von Brennkörpern aller Art, die leicht entzündbar sind, genau bestimmbare Wärmemengen völlig auszunutzen gestatten, und die Regelung der Schnelligkeit und Temperatur der Umsetzung ermöglichen, gewinnt man durch innige Vermengung feinst gemahlener Metalle und Sauerstoff- oder Schwefelträger in äquivalenten Mengen, Fixierung der Masse durch ein Bindemittel, Trocknung und abermalige Körnung, so daß in jedem Korn alle zur Reaktion nötigen Stoffe enthalten sind. **(D. R. P. Anm. L. 34 490, Kl. 12 g.)**

Unter Zündkirschenreaktion ist nach **E. Berger** die Wechselwirkung zwischen innig gemischten festen Körpern zu verstehen, die ohne weitere Wärmezufuhr selbständig weitergeht, wenn ein Punkt der Masse durch eine Zündkirsche auf eine genügend hohe Temperatur erhitzt wird. Diese Reaktion steht zwischen der Detonation, die sich unter Gasentbindung wellenartig verbreitet und der Verbrennungsreaktion, die unter Flammenentwicklung vor sich geht. **(Zentralbl. 1920, IV, 694.)** Vgl. die Definitionen im Abschnitt „Sprengstoffe" **Bd. IV [238]**.

Zur Tiegelauskleidung für die aluminothermischen Verfahren verwendet man einen Teig aus Magnesia oder Korund oder eine Mischung beider mit Wasserglas. Die Masse gestattet infolge ihrer Porosität ein Entweichen der Gase nach außen, ohne daß der feuerflüssige Tiegelinhalt herausgeschleudert wird. **(D. R. P. 179 390.)**

Über Gewinnung von reinem Eisenoxyduloxyd aus Walzenzunder (Walzenschlacke, einem Nebenprodukt, das beim Walzen von Eisen und Stahl erhalten wird für die Thermitreaktion durch Ausglühen und magnetische Aufbereitung zur Entfernung des beigemengten Sandes, siehe **D. R. P. 266 109.** Aus diesem durch leichte Schmelzbarkeit ausgezeichneten reinen Eisenoxyduloxyd lassen sich außerdem durch Gießen verschiedenartige Gegenstände für die chemische oder elektrochemische Industrie herstellen.

Zur Gewinnung von für aluminothermische Zwecke geeignetem Eisenoxyduloxyd benützt man Schwefelkiesabbrände bei der sog. Oberflächenverbrennung als Diaphragma, das dann durch Sintern und Schmelzen in die Eisenverbindung übergeführt wird. **(D. R. P. 314 697.)**

Die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten der Thermitreaktion zur Reindarstellung bis dahin kaum ohne Beimengung gewonnener Metalle wie Chrom, Mangan oder Legierungen, besonders des Titans usw., sind erstmalig auf der Darmstädter Hauptversammlung des Ver. d. Chem. 1898 von **Goldschmidt** beschrieben worden. Damals wurde auch schon auf die Möglichkeit hingewiesen, auf diesem Wege künstlichen Korund und andere Mineralien herzustellen und die Methode auch zum Hartlöten bzw. zum Schweißen des Eisens zu verwenden.

440. Abänderungen und Nachahmungen, Schlackenverwertung.

Zur Ausführung thermitartiger Reaktionen soll man sich der flüssigen Luft bedienen können, und zwar in der Weise, daß man z. B. das zur Carbiderzeugung nötige innige Gemenge von Calciumcarbonat und Kohle mit der zur Verbrennung der Kohle ausreichenden Menge flüssigen Sauerstoffes mischt und die Masse dann elektrisch oder durch Knallquecksilber zur Entzündung bringt. Den bei der explosionsartigen Verbrennung entstehenden Gasdruck soll man dann ferner in beliebiger Weise nutzbar machen können. **(D. R. P. 103 148.)**

Zur Ausführung der Thermitreaktion nach **D. R. P. 96 317** und **112 586** kann man sich nicht nur der Metalle (Al, Mg) selbst, sondern auch ihrer Carbide bedienen und auf diese Weise Metalle und Legierungen auch metalloidischer Art aus Oxyden oder Sulfiden dieser Metalle bzw. Metalloide herstellen. Man bereitet auch hier eine Mischung aus Carbiden und Oxyden und entzündet diese mit einer heftiger reagierenden Zündmischung, wobei die Komponenten der Legierungen zum Teil auch in Metallform der Reaktionsmischung beigefügt werden können. **(D. R. P. 113 037.)**

Zur Herstellung von Metallen, Metalloiden oder Legierungen derselben reduziert man ihre Sauerstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen auf endothermischem Wege unter Verwendung von seltenen Erdmetallen (Lanthan, Cer, Thor, Titan, Zirkon) allein oder im Gemenge mit Magnesium und mit Aluminium bzw. der Carbide und Gemenge der Carbide und Phosphide jener Metalle der seltenen Erden als Reduktionsmittel. Sie besitzen besonders in Legierung mit Magne-

sium oder Aluminium ein wesentlich größeres Reduktionsvermögen als das Aluminium allein. **(D. R. P. 145 820.)**

Zur Gewinnung von Metallen in flüssigem Zustande unter Bildung leichtflüssiger Schlacken aus den Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenverbindungen der Metalle mit Reduktionsstoffen nach Art des Aluminiumthermits verwendet man Calcium und Aluminium getrennt oder als Legierung neben einer Eisen-Sauerstoffverbindung und evtl. unter Hinzufügung aktiver oder inaktiver Metalle (zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. zur Verdünnung) als Reduktionsstoff. Gute Resultate gibt das Gemenge von 40 Tl. einer äquivalenten Mischung von Calcium und Chromoxyd einerseits und 60 Tl. einer äquivalenten Mischung von Aluminium und Chromoxyd andererseits oder auch ein Gemisch von 70 Tl. Calcium- und 30 Tl. Aluminiumthermit. Schwefelkupfer oder auch Schwefelblei (letzteres würde mit Calcium allein explodieren) geben ebenfalls gute regulinische Abscheidungen. Weitere Angaben über Calcium-Aluminium-Siliciumthermit, der nach dem Abbrennen eine Schlacke nach der Formel $3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$ gibt und sich, wenn auch die Wärmewirkung geringer ist als jene des bekannten Aluminiumthermits, besonders für Schweißzwecke eignet, finden sich in der Schrift. **(D. R. P. 192 015.)**

Als billigerer Ersatz des Aluminiums dient bei der Thermitreaktion das technisch 70proz. Calciumsilicid, das Sulfate reduziert, mit Schwefel und rotem Phosphor reagiert, sich mit Fluorwasserstoff und Alkalifluoriden spontan entzündet und mit Eisenoxyd ein normales Thermitpräparat liefert. **(E. Berger, Chem. Zentralbl. 1920, IV, 694.)**

Über die Verwendbarkeit des Calciumsilicides bei der Stahlraffination zur Entfernung der letzten Schwefelspuren, ferner über die Verwendung des Calcium-Aluminiumthermits, das sehr leichtflüssige Schlacken gibt für Schweißungen, berichtet **H. Goldschmidt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1433.**

Ein aluminothermisches Verfahren mit 70% Metalloxyd und einer Mischung von 20% Calcium und 10% Silicium im bloßen Gemenge oder legiert als Reduktionsmittel, ist in **D. R. P. 187 457** beschrieben. Nach dem Zusatzpatent gewinnt man Metalle in hocherhitztem, flüssigem Zustande unter Bildung leichtflüssiger Schlacke aus den Metallverbindungen durch Anweudung von Magnesium und Silicium getrennt oder legiert, als Reduktionsstoff, wobei das Silicium (vermöge des höheren thermischen Effektes) als aktiver Stoff etwa 25—66% der Legierung bildet. Dieses Gemenge reagiert z. B. mit Eisensauerstoffverbindungen nach Entzündung an einer Stelle wie Aluminiumthermit, so daß die regelmäßige, rasch verlaufende Reaktion nicht nur zu Metallabscheidungen, sondern auch für Schweißzwecke herangezogen werden kann. **(D. R. P. 224 334.)**

Zur verlustlosen Herstellung geschmolzener Oxyde von Metallen mit hoher Verbrennungswärme verbrennt man das Gemisch eines derartigen Metalles mit seinem oder einem anderen Metalloxyd in Sauerstoff, der evtl. unter höherem als Atmosphärendruck oder in flüssiger Form zur Verwendung gelangt. Die Reaktion verläuft nach diesem Verfahren so gemäßigt, daß von den zur Anwendung gelangenden Metallen (Aluminium, Magnesium, Beryllium) nur ein geringfügiger Teil verdampft. **(D. R. P. 228 481.)**

Zur Überführung der bei aluminothermischen Reaktionen gebildeten Schlacken, die schwerlöslich sind, und Aluminium- bzw. Metallkörner enthalten, die mit der Schlacke verloren gehen, in leichtlösliche Form, sticht man die Schlacke in ein Alkali- oder Erdalkaliverbindungen enthaltendes Gefäß ab bzw. verwendet als Reduktionsmittel bei der Gewinnung von Metallen auf aluminothermischem Wege von vornherein Gemenge, die vorwiegend Alkalimetalle oder deren Legierungen oder Verbindungen enthalten. Man gewinnt so in einem Kreisprozeß nicht nur sämtliches Metall, sondern regeneriert auch die zur Reduktion verwendeten Stoffe. **(D. R. P. 219 778.)**

441. Aluminium (-legierungen) löten, schweißen. Löt- und Flußmittel.

Über Verarbeitung und Verwendung des Aluminiums, den Aluminiumguß in Kokillen, das Löten, seine Vorbereitung zur Vernicklung, das Einschmelzen von Aluminiumspänen siehe **Metall u. Erz 1919, 231** u. **246.**

Über Aluminiumschweißung und -lötung nach dem Verfahren von **Heraeus** bzw. **Schoop** siehe die kurzen Angaben in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 399.**

Die Technik des Verfahrens zum Verschweißen von Aluminiumdrähten ist z. B. in **D. R. P. 327 413** beschrieben.

Trotz der zahlreichen patentierten Verfahren zum Löten von Aluminium ist es bis heute nicht möglich, Stücke dieses Metalles in der Weise zu vereinigen, wie man Weißblech, Messing oder Kupfer zu löten vermag, insbesondere da die Ausführung der Arbeit mit den verschiedenen Loten, die in der Regel Aluminium, Zink oder Zinn unter evtl. Zusatz von Wismut, Kupfer oder Silber enthalten, große Erfahrung und Geschicklichkeit erfordert. Besonders die große Neigung des Aluminiums, sich oberflächlich, häufig auch unter der Lötstelle zu oxydieren, verursacht, daß Lötungen, die anscheinend gut gelungen sind, sich nach einiger Zeit trennen. Das heute vorwiegend ausgeübte Aluminiumschweißverfahren hat demnach wie schon in **Techn. Rundsch. 1910, 21 u. 113** gesagt ist größere Zukunft als das Löten. Man schmilzt zur Gewinnung der für die

Zum Löten von Aluminium verwendet man nach **D. R. P. 117 687** Nitrate oder Nitrite der Alkalien ev. in Verbindung mit Salpetersäure als Flußmittel. Vgl. auch **D. R. P. 118 868 u. 119 221.**

Um Aluminium zu löten, taucht man das Stück in eine Paste, die auf 60 Tl. eines Gemisches gleicher Teile von Paraffin und Stearinsäure, 1 Tl. einer wässerigen Lösung von Kochsalz, Natriumchlorat-, -borat und -sulfat und Magnesiumchlorid enthält. Das getauchte Stück wird dann vor der Lötlampe gelötet. **(E. P. 176 006.)**

Nach **Schwed. P. 32 284/11** ist ein Gemenge von 1 kg Talg, 1/2 kg Campher und 2 Tropfen Anilin als Lötfett beim Löten des Aluminiums dem reinen Talg vorzuziehen. Nach **Zusatz Schwed. P. 32 934/11** kann der Talg ganz oder teilweise durch Stearin ersetzt werden. **(Chem.-Ztg. Rep. 1912, 276 u. 536.)**

Nach **D. R. P. 131 159** erwärmt man zum Löten von Aluminium ohne Flußmittel die Lötstellen auf etwa 300°, beizt mit konzentrierter Lauge, wäscht mit Wasser und lötet mit den gebräuchlichen Loten. Auch beim Schweißen kann man die Teile nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1904, 265** ohne Flußmittel durch eine Flamme erhitzt zusammenpressen und schnell mit Wasser abkühlen.

Zum Löten von Aluminiumbronze entzieht man den Lötstellen nach der üblichen Reinigung durch verdünntes Königswasser das Aluminium, so daß nach Entfernung des gebildeten weißbraunen Schlammes durch Abbürsten in reinem Wasser eine poröse, aluminiumärmere Oberfläche entsteht, die mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure blank gebrannt wird, worauf man sie durch Anreiben mit einer Paste aus Chlorsilber, Kochsalz, Pottasche und Schlemmkreide versilbert, weiter in einem Bade aus Zinkchlorid und Salmiak eine Zinkschicht niederschlägt und schließlich auf dieser eine die Verwendung von Weichlot gestattende Metallschicht aus Zinn, Zink oder Blei auf galvanischem Wege erzeugt. **(D. R. P. 75 765.)** Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 566.**

Zur Verzinnung der Lötstellen an mit Aluminium überzogenen Eisenblechen führt man die Teile nach Entfernung des Aluminiums an den Stellen durch ein geschmolzenes Zinnbad bzw. schiebt die Berührungskanten des Aluminiums und des Zinnüberzuges zwecks Verdichtung durch Walzen übereinander. Das feuerflüssige Zinn verbindet sich bei der Schmelztemperatur nur mit den vom Aluminium befreiten Stellen. **(D. R. P. 313 329.)**

Die Aluminiumlote wurden als häufig aluminiumhaltige Legierungen in deren Reihe aufgenommen. **[451.]**

442. Glühen, Schmieden, Härten, Anlassen, Schmelzen (Schmelzreinigung), Gießen (Abfälle).

Zum Veredeln von Aluminiumlegierungen z. B. mit 4% Kupfergehalt, besonders zur Erhöhung ihrer Festigkeit und Dehnbarkeit, glüht man die Legierung und kühlt sie dann plötzlich in einer Kühlflüssigkeit von 5—10° ab. Schalenguß wird so in der Festigkeit von 15,5 kg/qmm auf 22,9 kg/qmm, die Dehnung von rund 5% auf rund 7% erhöht. **(D. R. P. 170 085.)**

Am besten gelingt das Schmieden des Aluminiums bei etwa 450°; wenn besondere Festigkeit und Härte verlangt wird, soll kalt geschmiedet werden.

Aluminium, das auch nur einen geringen Gehalt an Magnesium zeigt, läßt sich besonders bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer durch einen Glühprozeß härten. Unmittelbar nach der Abschreckung sind diese magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen weich, doch beginnt nach einigen Stunden eine Steigerung der Härte, die zunächst sehr erheblich ist und dann allmählich langsamer verläuft. Man verfährt in der Weise, daß man die bei 500° ausgeglühten Bleche oder bearbeiteten Gegenstände in Wasser abschreckt und dann etwa vier Tage lagert, evtl. läßt man für besondere Zwecke nachträglich noch einmal bei höherer Temperatur kurze Zeit an. In ähnlicher Weise wie Kupfer wirken auch Mangan und Nickel, ersteres auch noch in der Weise günstig, als das Metall von Quecksilber nicht genetzt wird. **(A. Wilm, Metallurgie 1911, 225.)**

Leichtere Stücke gewalzten Aluminiumblechs können durch Anlassen während dreier Minuten bei 400° enthärtet werden und verlieren dadurch wesentlich weniger an guten Eigenschaften, als wenn man den Anlaßprozeß bei relativ nur wenig geringerer Temperatur (370°) auf 24 Stunden ausdehnt. **(Chem. Zentralbl. 1919, II, 258.)**

Zum Schmelzen des Aluminiums kann man sich nach einem Referat in den **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1897, 266** gußeiserner Tiegel bedienen, doch ist es notwendig, hohe Temperaturen ebenso wie Flußmittel zu vermeiden, da die Tiegel sonst angegriffen werden. Zweckmäßig ist es auch, letztere innen mit einem Magnesit-Teergemenge oder einem Kienrußbrei auszukleiden. Hohe Temperaturen sind auch deshalb zu vermeiden, weil sich das Aluminium zum Teil verflüchtigt oder verbrennt, ehe noch der Rest geschmolzen ist. Die Überhitzung beeinflußt auch die herzustellende Legierung insofern ungünstig, als sich das Aluminium oxydiert, wobei sich Gase entwickeln, die dann beim Gießen Gußblasen erzeugen und die Festigkeit des Metalles verringern. Bei der Verwendung von gelöteten Aluminiumabfällen müssen die Lötstellen sorgfältig entfernt werden, da das umgeschmolzene Metall sonst fleckig wird.

Siehe auch das Verfahren zum Schmelzen von Aluminium in einem inerten Gase, das nach Verflüssigung des Metalls entfernt wird, so daß im Schmelzraum ein partielles Vakuum entsteht und das Metall die okkludierten Gase wieder abgibt nach **A. P. 1160430.**

Zum Löten von Aluminium verwendet man nach **D. R. P. 117 687** Nitrate oder Nitrite der Alkalien ev. in Verbindung mit Salpetersäure als Flußmittel. Vgl. auch **D. R. P. 118 868 u. 119 221.**

Um Aluminium zu löten, taucht man das Stück in eine Paste, die auf 60 Tl. eines Gemisches gleicher Teile von Paraffin und Stearinsäure, 1 Tl. einer wässerigen Lösung von Kochsalz, Natriumchlorat-, -borat und -sulfat und Magnesiumchlorid enthält. Das getauchte Stück wird dann vor der Lötlampe gelötet. **(E. P. 176 006.)**

Nach **Schwed. P. 32 284/11** ist ein Gemenge von 1 kg Talg, 1/2 kg Campher und 2 Tropfen Anilin als Lötfett beim Löten des Aluminiums dem reinen Talg vorzuziehen. Nach **Zusatz Schwed. P. 32 934/11** kann der Talg ganz oder teilweise durch Stearin ersetzt werden. **(Chem.-Ztg. Rep. 1912, 276 u. 536.)**

Nach **D. R. P. 131 159** erwärmt man zum Löten von Aluminium ohne Flußmittel die Lötstellen auf etwa 300°, beizt mit konzentrierter Lauge, wäscht mit Wasser und lötet mit den gebräuchlichen Loten. Auch beim Schweißen kann man die Teile nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1904, 265** ohne Flußmittel durch eine Flamme erhitzt zusammenpressen und schnell mit Wasser abkühlen.

Zum Löten von Aluminiumbronze entzieht man den Lötstellen nach der üblichen Reinigung durch verdünntes Königswasser das Aluminium, so daß nach Entfernung des gebildeten weißbraunen Schlammes durch Abbürsten in reinem Wasser eine poröse, aluminiumärmere Oberfläche entsteht, die mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure blank gebrannt wird, worauf man sie durch Anreiben mit einer Paste aus Chlorsilber, Kochsalz, Pottasche und Schlemmkreide versilbert, weiter in einem Bade aus Zinkchlorid und Salmiak eine Zinkschicht niederschlägt und schließlich auf dieser eine die Verwendung von Weichlot gestattende Metallschicht aus Zinn, Zink oder Blei auf galvanischem Wege erzeugt. **(D. R. P. 75 765.)** Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 566.**

Zur Verzinnung der Lötstellen an mit Aluminium überzogenen Eisenblechen führt man die Teile nach Entfernung des Aluminiums an den Stellen durch ein geschmolzenes Zinnbad bzw. schiebt die Berührungskanten des Aluminiums und des Zinnüberzuges zwecks Verdichtung durch Walzen übereinander. Das feuerflüssige Zinn verbindet sich bei der Schmelztemperatur nur mit den vom Aluminium befreiten Stellen. **(D. R. P. 313 329.)**

Die Aluminiumlote wurden als häufig aluminiumhaltige Legierungen in deren Reihe aufgenommen. **[451.]**

442. Glühen, Schmieden, Härten, Anlassen, Schmelzen (Schmelzreinigung), Gießen (Abfälle).

Zum Veredeln von Aluminiumlegierungen z. B. mit 4% Kupfergehalt, besonders zur Erhöhung ihrer Festigkeit und Dehnbarkeit, glüht man die Legierung und kühlt sie dann plötzlich in einer Kühlflüssigkeit von 5—10° ab. Schalenguß wird so in der Festigkeit von 15,5 kg/qmm auf 22,9 kg/qmm, die Dehnung von rund 5% auf rund 7% erhöht. **(D. R. P. 170 085.)**

Am besten gelingt das Schmieden des Aluminiums bei etwa 450°; wenn besondere Festigkeit und Härte verlangt wird, soll kalt geschmiedet werden.

Aluminium, das auch nur einen geringen Gehalt an Magnesium zeigt, läßt sich besonders bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer durch einen Glühprozeß härten. Unmittelbar nach der Abschreckung sind diese magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen weich, doch beginnt nach einigen Stunden eine Steigerung der Härte, die zunächst sehr erheblich ist und dann allmählich langsamer verläuft. Man verfährt in der Weise, daß man die bei 500° ausgeglühten Bleche oder bearbeiteten Gegenstände in Wasser abschreckt und dann etwa vier Tage lagert, evtl. läßt man für besondere Zwecke nachträglich noch einmal bei höherer Temperatur kurze Zeit an. In ähnlicher Weise wie Kupfer wirken auch Mangan und Nickel, ersteres auch noch in der Weise günstig, als das Metall von Quecksilber nicht genetzt wird. **(A. Wilm, Metallurgie 1911, 225.)**

Leichtere Stücke gewalzten Aluminiumblechs können durch Anlassen während dreier Minuten bei 400° enthärtet werden und verlieren dadurch wesentlich weniger an guten Eigenschaften, als wenn man den Anlaßprozeß bei relativ nur wenig geringerer Temperatur (370°) auf 24 Stunden ausdehnt. **(Chem. Zentralbl. 1919, II, 258.)**

Zum Schmelzen des Aluminiums kann man sich nach einem Referat in den **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1897, 266** gußeiserner Tiegel bedienen, doch ist es notwendig, hohe Temperaturen ebenso wie Flußmittel zu vermeiden, da die Tiegel sonst angegriffen werden. Zweckmäßig ist es auch, letztere innen mit einem Magnesit-Teergemenge oder einem Kienrußbrei auszukleiden. Hohe Temperaturen sind auch deshalb zu vermeiden, weil sich das Aluminium zum Teil verflüchtigt oder verbrennt, ehe noch der Rest geschmolzen ist. Die Überhitzung beeinflußt auch die herzustellende Legierung insofern ungünstig, als sich das Aluminium oxydiert, wobei sich Gase entwickeln, die dann beim Gießen Gußblasen erzeugen und die Festigkeit des Metalles verringern. Bei der Verwendung von gelöteten Aluminiumabfällen müssen die Lötstellen sorgfältig entfernt werden, da das umgeschmolzene Metall sonst fleckig wird.

Siehe auch das Verfahren zum Schmelzen von Aluminium in einem inerten Gase, das nach Verflüssigung des Metalls entfernt wird, so daß im Schmelzraum ein partielles Vakuum entsteht und das Metall die okkludierten Gase wieder abgibt nach **A. P. 1 160 430.**

Zum Schmelzen von Aluminium, das im Guß bedeutend schwindet und durch Überhitzung leidet, soll man nur neue, noch unbenützte Graphittiegel verwenden, den Brennstoff nur in halbe Tiegelhöhe legen und gleich nach dem plötzlich eintretenden Schmelzen rasch und gleichmäßig gießen. Bei richtiger Arbeit und gut hergestellten Formen ist kein Flußmittel nötig. **(H. Stoesser, Metall u. Erz 1919, 61.)**

Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen, Granulieren und scharfen Trocknen von zum Desoxydieren und Dichtmachen beim Vergießen von Flußeisen und Stahl dienendem Aluminium sind in **D. R. P. 304 645** beschrieben.

Über das Schmelzen von Aluminium siehe auch **Techn. Rundsch. 1905, 661.**

Über Reinigung von Aluminium in geschmolzenem Zustande durch Vermengen mit Bichromaten der Alkalien, Erdalkalien oder Schwermetalle oder mit Permanganaten, Chloraten oder Nitraten, kurz mit Salzen, die beim bloßen Erhitzen Sauerstoff entwickeln, siehe **D. R. P. 96 233.** Ausgeschlossen von der Anwendung sind nur die Nitrate der Alkalien, da ihre Zersetzungsrückstände Natron, Kali oder Ammoniak ergeben, die von schädlichem Einfluß auf die Eigenschaften des Aluminiums sind. Nach **D. R. P. 267 477** eignet sich z. B. ein Zusatz von $1/2$% Bichromat als Oxydations- und 0,25% Bor als Flußmittel. Vgl. [438].

Nach **L. Rürup, Chem.-Ztg. 1897, 415** läßt sich das Schwinden des gegossenen Aluminiums bedeutend vermindern, wenn man dem im Graphittiegel geschmolzenen Metalle nach Entfernung des Tiegels aus dem Ofen für 20 kg Metall, etwa 20 g Phosphor zusetzt. Allerdings läßt sich das so behandelte Aluminium weder schmieden noch walzen; es bricht in der Kälte wie in der Wärme, der Guß als solcher ist aber tadellos und die Stücke lassen sich sehr gut polieren. Zur Herstellung von Aluminiumblech und Draht wird das Metall bei mittlerer Temperatur im Eisentiegel geschmolzen, worauf man Rüböl aufbringt, um die Metalloberfläche spiegelblank zu machen; dann gießt man, nachdem das Öl verbrannt ist, langsam in die stehende, vorgewärmte Eisenform, füllt nach dem Sacken nach und erhält ein ausgezeichnet walz- und schmiedbares Produkt.

Reines Aluminium ist für Gußzwecke zu weich und man setzt ihm daher, allerdings auf Kosten des niedrigen spezifischen Gewichts, härtende Metalle zu, wobei das geringe Gewicht, die Haupteigenschaft des Aluminiums, nach Möglichkeit erhalten bleiben soll. Am besten eignet sich eine härtende Legierung aus 8% Kupfer und 92% Aluminium, aber auch Zink und Zinn, ferner kleine Mengen Mangan sind für den genannten Zweck verwendbar, wobei in letzterem Falle die Härte und Festigkeit des Aluminiums erhöht wird, ohne daß seine Zähigkeit leidet. **(P. E. McKinney,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 114.)**

Zur Herstellung dichter, blasenfreier Aluminiumgüsse und Aluminiumlegierungen setzt man dem geschmolzenen Metall so geringe Mengen Alkalimetall zu, daß das Gußstück nach dem Gusse frei von Alkalimetall ist. **(D. R. P. 54 660.)**

Zur Erzielung feinkörniger, homogener, blasenfreier Aluminiumgüsse und eines dehnbaren Aluminiums von hoher Bruchfestigkeit setzt man dem Schmelzbade bei einem die Schmelztemperatur nicht wesentlich überschreitenden Hitzegrad 1—5% Cadmium zu, steigert die Temperatur unter kräftigem Rühren auf mehr als 770°, so daß das Zusatzmetall verbrennt, zugleich die Luftbläschen an sich reißt und die Aluminiumoxydteilchen umhüllt, die aus der Schmelze energisch ausgeschieden werden. **(D. R. P. 320 139.)**

Man gießt Aluminiumlegierungen vorteilhaft unter Anwendung von Preßluftdruck in kühlende Formen aus Chromvanadinstahl, der 5000—10 000 Güsse aushält. Bedingung ist die niedrige Schmelzbarkeit der Gießlegierung, die am besten auf 92% Aluminium 8% Kupfer enthält. **(Metal Ind. 16, 431.)**

Beim Gießen von Aluminium in Eisen- oder Metallkokillen überzieht man letztere, ebenso wie ihren Metall- oder Sandkern mit Aluminiumlackbronze, die man dann wie üblich durch langsames Erhitzen der Formen auf 400° ausbrennt, worauf die Kokille zur Aufnahme des geschmolzenen Aluminiums auf 700° erhitzt wird. Der Aluminiumbronzeüberzug gestattet das Erhitzen der Formen bis zu dieser Temperatur und verhindert das Festbrennen des Gußstückes an den Formwänden. **(D. R. P. 310 404.)** Nach dem Zusatzpatent vergießt man Aluminium in erhitzte Formen, die man in der Weise herrichtet, daß man die aus feuerfestem Sand oder Lehm bereitete Form langsam auf 200° erhitzt, bis sie hart ist, worauf man sie mit Lackbronze überzieht, den Lack durch Erhitzen der Form ausbrennt und letztere nunmehr auf 700° erhitzt, worauf sie zur Aufnahme des geschmolzenen Aluminiums bereit ist. Man erzielt so auch bei geringen Wandstärken dichte porenfreie Güsse. Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man den Lack durch einen beliebigen Klebstoff und kann dann in so bereitete Formen auch Nickel oder Kupfer vergießen. **(D. R. P. 324 676 und 324 748.)**

In Anlehnung an dieses Verfahren ist auch die Methode des **D. R. P. 324 391** zu erwähnen, nach der man zur Herstellung der ebenfalls vor dem Guß auf etwa 700° zu erwärmenden Formen als Grundmaterial keramische Massen wie Steingut, Porzellan oder Schamotte wählt. **(D. R. P. 324 391.)**

Über die Schwierigkeiten, die sich beim Gießen der Aluminiumbronzen durch die Bildung von Aluminiumoxyd und Gekrätz ergeben, das sich in um so reichlicherem Maße bildet, als der Guß ungleichmäßig erfolgt, wobei verschiedene Anordnungen getroffen werden müssen, um zu verhindern, daß das Gekrätz in den Guß gelangt, siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 15.**

Die Gießtemperatur der Aluminiumbronze, bestehend z. B. aus 92% Aluminium und 8% Kupfer, soll zur Vermeidung der Gasblasenbildung, die ihrerseits wieder zu fehlerhaften Güssen führt, möglichst niedrig sein, und aus demselben Grunde soll man die Schmelze rasch durchführen und rasch vergießen. Wenn in Sand gegossene Aluminiumstücke die silberweiße Farbe des Reinmetalles behalten sollen, darf man jedenfalls nicht zu stark rotwarm gießen; im übrigen können mißfarbige Stücke durch Einlegen in verdünnte Flußsäure und folgendes Abwaschen reinweiß gebeizt werden. **(R. J. Anderson, Zentralbl. 1920, IV, 646.)**

Zum Zusammenschmelzen von Aluminiumabfällen setzt man der Schmelze Schwermetallfluoride (Cu, Ni, Zn) im Gemenge mit Fluoralkalien zu, wodurch das Schwermetall reduziert wird und sich mit dem Aluminium legiert, während aus Fluor Aluminiumfluorid entsteht, das mit dem zugesetzten Natriumfluorid als Kryolith das Aluminiumoxyd der Abfälle löst und verschlackt. Man vermeidet natürlich Schwermetalle wie z. B. Eisen, deren Übergang in die Legierung das Aluminium schädigen würde. **(D. R. P. 242 347.)**

Über die Verwertung der Aluminiumabfälle durch Einschmelzen in reinen, mit Holzkohle ausgekleideten Graphittiegeln unter ev. Zusatz von etwas Kochsalz und Zinkchlorid, Rindertalg oder Rüböl siehe Techn. Rundsch. 1909, 586.

Aluminiumlegierungen.

443. Allgemeines über Herstellung, Wirkung der Zusatzmetalle.

Über die Verwendung von Leichtmetall im Flugmotorenbau schreibt **Büttner** in **Dingl. Journ. 1920, 245.**

In **Chem. Metallurg. Eng. 1918, 135 ff.** bespricht **P. D. Merica** das Aluminium und die Leichtmetallegierungen, auch die Kombinationen mit Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Zink und Silicium, ferner die Gußlegierungen des Aluminiums mit Zink, Kupfer oder Magnesium und das Schmelzen des Metalles in Graphittiegeln.

Ursprünglich wurden Aluminiumlegierungen nicht aus dem fertigen Metall, sondern aus Tonerde hergestellt, die man mit Kohle und dem zu legierenden Metall unter Zusatz eines Bindemittels (Teer oder Sirup) zu Barren preßte, die man dann im elektrischen Strome zum Schmelzen erhitzte. So soll man z. B. zur Herstellung von Aluminiumlegierungen Chloraluminiumhydrat $Al_2Cl_2(OH)_4$, das man durch Behandlung von gewöhnlichem Ton mit Königswasser, erhält, mit Zinkpulver und Eisendrehspänen vermischen, die saure Masse eintrocknen, mit Borax oder einem anderen Flußmittel vermahlen und sodann mit Kupfer schmelzen, bis Zink und Eisen sich als Chloride verflüchtigt haben, während auf dem Boden des Schmelzgefäßes Aluminiumbronze zur Abscheidung gelangt. **(D. R. P. 40 205.)**

Auch beim Zusammenführen von Zink und Aluminiumchlorid soll man unter Entweichung von Zinkchlorid zinkhaltiges Aluminium erhalten können. **(E. P. 7666—67/1889.)**

Vgl. ferner **D. R. P. 40 316, 45 755, 47 165, 48 040, 42 601; E. P. 13 474, 3547—49, 14 287** von **1888, 1276** von **1887; A. P. 378 278, 394 091** usw. Siehe auch **Chem.-Ztg. 1888, 391.**

Heute geht man, von Ausnahmefällen abgesehen, bei der Herstellung der Aluminiumlegierungen vom reinen Metall aus, schmilzt also z. B. die legierenden Metalle und trägt bei etwa 1093,3° in die geschmolzene Masse die betreffende Aluminiummenge ein. Nach dem Schmelzen fügt man auf je 100 Gewichtsteile Metall $^1/_2$ Tl. Bichromat und $^1/_4$ Tl. Borax zu. Das spontan eintretende Aufkochen der Schmelze, deren Temperatur durch diese Zusätze auf 1650° steigt, läßt allmählich nach und es bildet sich eine Kruste, die sofort durchstoßen wird, worauf sich die Zuschläge bei dem folgenden Umrühren verflüchtigen bzw. soweit dies nicht der Fall ist, leicht abhebbar sind. Die Schmelze wird außerordentlich gleichmäßig und es treten als Folge des Boraxzusatzes keine schädlich wirkenden Oxyde auf. **(D. R. P. 267 477.)**

In walzbaren Aluminiumlegierungen, deren spez. Gewicht 3 nicht allzuweit überschritten werden soll, bewirkt Zink die weitaus größte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Legierung, drückt jedoch auch den Schmelzpunkt stark herab und beeinträchtigt die Wetterbeständigkeit wesentlich, wenn größere Zinkmengen Anwendung finden. Am zweitbesten wirkt, auch in Hinsicht auf die Festigkeit, das Magnesium, das jedoch ebenfalls die chemische Widerstandsfähigkeit ungünstig beeinflußt. Dann kommen die Kupferlegierungen, die schon mit 3% Kupfer die höchste Festigkeit erreichen und, ohne allzu niedrigen Schmelzpunkt zu besitzen, sehr wetterbeständig sind; dieses System findet dementsprechend auch die größte Anwendung. Weiter in der Reihe der Festigkeitsbeeinflussung des Aluminiums folgen: Silicium, Nickel, Kobalt, Eisen und auch Chrom, Mangan und Molybdän wirken noch vorteilhaft, während der Einfluß anderer Metalle unbedeutend ist. Im allgemeinen gilt, daß Gußmaterial erheblich höher legiert werden muß als das Material für Walzzwecke. **(H. Schirmeister, Stahl u. Eisen 35, 649, 873 u. 996.)**

Über Aluminiumlegierungen siehe **J. W. Richards,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1903, 218:** 2,3% Chrom verleihen Aluminiumlegierungen Härte, 5% Mangan besonders bei Gegenwart von Kupfer und Nickel Härte und Festigkeit; Zinn führt zur Bildung weißer, leicht lötbarer Legierungen, Silber verleiht größeren Glanz und führt zu festen, weißen Legierungen, die sich besonders für Tafelgeschirr und Kunstgegenstände eignen, 2—5% Nickel und Kupfer

geben gute Walzbarkeit, Neusilber in der Menge von 2—3% des Aluminiums zugesetzt gibt ein festes, zähes, leicht bearbeitbares Metall; Zink bis zu 15% verbessert die Bearbeitbarkeit, besonders die Schmiedbarkeit des Aluminiums, für Gußzwecke kann der Zinkgehalt bis zu 33% betragen.

Zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Aluminiums und zur Erniedrigung seiner Dichte um 5—30% setzt man ihm 1—5% Beryllium zu und erhält so eine leicht verarbeitbare Legierung. **(Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. 23, 977.)**

Über die Steigerung der Festigkeit unter gleichzeitiger Abnahme der Dehnung von technischen Aluminiumlegierungen, Reinaluminium, weichem und hartem Duraluminium, letztere mit 2,33 bzw. 3,64% Kupfer, 0,1 (0,53)% Mangan, 0,18 (0,67)% Magnesium, 0,48 (0,55)% Silicium und 0,54 (0,45)% Eisen durch Kaltbearbeitung siehe **E. H. Schulz, Metall u. Erz 14, 125.** Vgl. **H. Rieger, Gießereiztg. 16, 129 u. 151.**

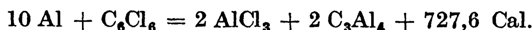
Zur Erhöhung der Dichtigkeit und Festigkeit des Aluminiums namentlich zur Erzielung einer großen Zähigkeit setzt man ihm nach **D. R. P. 131517** 4—7% Phosphor zu. Bei einem Zusatz von 2% ist das Aluminium gut walzbar, bei 1% Zusatz läßt es sich gut stanzen, drücken und prägen; bei 3% eignet es sich für Hufbeschläge, über 4% bis zu 15% läßt es sich leicht schmieden. Stets ist eine Phosphoraluminiumverbindung lötbar und sehr säurebeständig, sie bleibt auch nach Berührung mit Wasser silberweiß. Zur weiteren Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums setzt man ihm weniger als 4 oder mehr als 7, am besten 15% Phosphor zu. **(D. R. P. 137003.)**

Legierungen von Aluminium mit bis zu 2% Cer sind sehr fest, dehnbar und leicht bearbeitbar. Diese geringen Cerzusätze beeinflussen auch die Löslichkeitseigenschaften des Aluminiums in Salzsäure und Alkalilauge kaum und nur jene in verdünnter Salpetersäure ungünstig. Der Einfluß des Cers beruht überhaupt nicht auf dem Zustandekommen einer Legierung, sondern auf der reinigenden Wirkung, die dieses Zusatzmetall ausübt. **(O. Barth, Metallurgie 9, 261.)**

Nach **D. R. P. 246484** unterscheidet sich Aluminium, das etwa 0,2% Ceritmetall (Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym oder Samarium) enthält, von reinem Aluminium durch seinen klaren, reinen Glockenton, seine zähe Festigkeit und die Möglichkeit, es zur Herstellung sehr feiner Güsse verwenden zu können. Man trägt zur Herstellung dieser Legierung am besten die Metalle als Fluoride während der Gewinnung des Aluminiums in den geschmolzenen Elektrolyten ein oder verschmilzt sie mit Rohaluminium zwischen 660 und 1000°. Der Siliciumgehalt des Rohaluminiums (0,106%) wird durch Einführung von nur 0,05—0,1% Cermetall auf 0,02% Silicium verringert, wodurch sich nicht nur, wie erwähnt, das Gefüge des so legierten Aluminiums gegenüber dem reinen Handelsprodukte verdichtet und verfeinert, sondern auch die Zerreißfestigkeit des Materiales auf das doppelte, die Dehnbarkeit auf das 6—7fache des unlegierten Metalles steigt.

444. Aluminiumcarbid und -silicid. — Aluminiumverhalten zu Quecksilber.

Aluminiumcarbid kann im Sinne der Gleichung

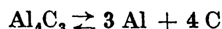


$$10\,Al + C_6Cl_6 = 2\,AlCl_3 + 2\,C_3Al_4 + 727{,}6\ \text{Cal.}$$

aus reinem Aluminiumpulver und Hexachlorbenzol oder beim Überleiten von Kohlenstoffdämpfen über erhitztes Aluminiummetall dargestellt werden. In der Technik arbeitet man mit einem Gemenge von 24 Tl. Kohlenstoff und 70—140 Tl. Aluminium im Perrotschen Ofen, entzieht der Rohschmelze mit Pottaschelösung das überschüssige Metall und erhält ein schon von **Moissan** gewonnenes Produkt, das beim Zersetzen mit Wasser zwar sehr langsam, aber in quantitativ verlaufender Reaktion reines Methan gibt. **(C. Matignon,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1328.)**

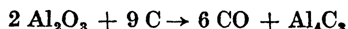
Zur Herstellung von reinem Aluminiumcarbid erhitzt man ein inniges Gemenge reinster Aluminiumspäne mit feingepulvertem, aschefreiem Kohlenstoff in theoretischen Mengen 30 Minuten im allseitig geschlossenen Kohletiegel, in stickstoffreier Wasserstoffatmosphäre auf 2000° und erhält so ein dunkelorange gefärbtes Produkt von der Zusammensetzung Al_4C_3, das noch etwas Aluminium oder ein kohlenstoffärmeres Carbid enthält, und vermutlich wegen der Anwesenheit des letzteren mit Salzsäure neben Methan auch noch 7,7% Wasserstoff entwickelt. (Vgl. **Bd. IV [176].**) Ein graugefärbtes Carbid erhielten **O. Ruff** und **E. Jellinek** durch Erhitzen der der Zusammensetzung Al_3C_2 entsprechenden Menge der Komponenten. **(Z. f. anorg. Chem. 97, 312.)**

Bei der Bildung von Aluminiumcarbid ist zu beachten, daß die Reaktion



$$Al_4C_3 \rightleftarrows 3\,Al + 4\,C$$

einen Punkt aufweist, bei dem sie rückläufig wird, so daß also bei hoher Temperatur das Carbid, bei niederer Aluminium entsteht. Kühlt man daher das im Sinne der Gleichung

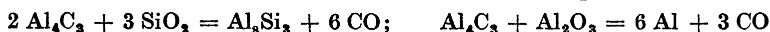


$$2\,Al_2O_3 + 9\,C \rightarrow 6\,CO + Al_4C_3$$

gebildete Carbid schnell unter jenen Punkt ab, so bleibt es zum größten Teil unverändert, sonst quillt plötzlich, bis der Erstarrungspunkt erreicht ist, metallisches Aluminium aus der Schmelze hervor. **(P. Askenasy u. Mitarb. Z. f. Elektrochem. 1908, 811.)**

Zur Gewinnung einer Silicium-Aluminiumlegierung der Formel Al_8Si_3 oder von metallischem Aluminium arbeitet man in zwei Arbeitsabschnitten, reduziert im ersten das Erz mit der berech-

neten Kohlenmenge und verwendet im zweiten Teil des Vorganges das gebildete Aluminiumcarbid an Stelle von Kohlenstoff als Reduktionsmittel. Entsprechend den Gleichungen



$$2\,Al_4C_3 + 3\,SiO_2 = Al_8Si_3 + 6\,CO; \qquad Al_4C_3 + Al_2O_3 = 6\,Al + 3\,CO$$

gewinnt man 4 Tl. von den 6 Tl. Aluminium aus dem ersten und 2 Tl. aus dem zweiten Teil des Prozesses. Der Vorzug der Zweiteilung beruht darauf, daß sich Aluminiumerze viel leichter in Aluminiumcarbid umwandeln lassen als in elementares Aluminium, da für die erstere Arbeit viel wirksamere, nur mit geringeren Verdampfungsverlusten verbundene Ofenprozesse Anwendung finden können. **(A. P. 961 913.)**

Über Eigenschaften und Anwendungen des sehr leicht oxydablen amalgamierten Aluminiums, das spröde ist wie Zinn und sich an der Luft unter Erwärmung mit Tonerdepulver überzieht, siehe **C. Berger, Rev. Chim. pure et appl. 17, 1.**

Aluminium und Quecksilberchlorid reagieren primär unter Bildung mehrere Zentimeter langer, weißer, haarartiger Gebilde, die aus dem Aluminiumamalgam durch Aufnahme des Luftsauerstoffes entstehen und Tonerde enthalten. **(Helbig, Pharm. Zentralh. 1892, 120.)**

Aluminiumgefäße jeder Art sind besonders vor der Berührung mit Quecksilber zu behüten, das leicht, z. B. beim Zerbrechen eines Termometers, in das Gefäß, z. B. einen Gärbottich, gelangen kann. Das Aluminium wird bei Gegenwart von Wasser durch Quecksilber unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Wasserstoff heftig zersetzt, wenn beide Metalle in die zur Amalgambildung nötige innige Berührung kommen, so daß eine Lackschicht oder eine schützende Kruste von Bierstein, wie sie in den Gärbottichen vorhanden zu sein pflegt, diese zerstörende Wirkung des Quecksilbers zu verhindern vermag. Durch sofortiges Ausglühen der gefährdeten Stelle des Gefäßes oder durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure und folgendes Abschaben läßt sich größerer Schaden verhüten. **(E. v. Pickardt** und **W. Angermann,** ferner auch **O. Mohr, W. f. Brauer. 30, 361, 440** bzw. **309.)** Vgl. **Bd. IV [433].**

Zur Bereitung von Aluminiumamalgam ätzt man entölte Aluminiumspäne mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung an, spült einmal oberflächlich mit Wasser ab und bringt das noch mit Lauge benetzte Metall 1—2 Minuten in eine etwa 0,5proz. Sublimatlösung. Diese Behandlung wird zur Entfernung des zunächst auftretenden schwarzen Schlammes wiederholt, man spült dann gut und schnell nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt die Masse unter leichtsiedendem Petroläther auf. Das Material reagiert mit geringsten Spuren Wasser und eignet sich daher z. B. zur völligen Entwässerung des Alkohols oder Äthers. **(H. Wislicenus** und **L. Kaufmann, Ber. 1895, 1323.)**

Bei der Aktivierung des Aluminiums durch Amalgamation ist der Reinheitsgrad des Metalles von größter Bedeutung, da nach Beobachtungen von **P. Nicolardot** 99proz. Aluminium mit 0,01proz. Sublimatlösung derart aktiviert wird, daß es sofort Wasser zersetzt, während Aluminium mit 3% Kupfergehalt unverändert bleibt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 122.)**

Nach einem Referat in **Techn. Rundsch. 1909, 586** besteht der Hydrogenit, ein metallisches Pulver, von dem 1 kg mit der genügenden Wassermenge etwa 1300 l Wasserstoff erzeugt, aus pulverisiertem Aluminium, Quecksilberchlorür und Cyankalium. Die beiden zugesetzten Salze dienen bei der durch das Aluminium allein bewirkten Zerlegung des Wassers als Katalysatoren, wobei speziell das Cyankalium nach **Techn. Rundsch. 1910, 70** auch noch eine chemische Wirkung ausüben dürfte, da es stets etwas Alkalihydroxyd enthält, das imstande ist, in wässeriger Lösung Aluminium unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminat zu lösen. Vgl. **Bd. IV [176], [177].**

445. Aluminium-Magnesiumlegierungen: Ohne Zusatz (Magnalium).

Aluminiumlegierungen mit 2—5% Magnesium eignen sich besonders als Drahtmaterial mit 5—8% zum Walzen, mit 12—15% zum Gießen, mit 20—30% für Teilkreise an optischen Instrumenten und über 30% als Spiegelmaterial. Mit Zunahme des Magnesiumgehaltes steigt die Festigkeit und fällt die Dehnbarkeit der Kompositionen. **(Ahrens.)**

Eine Legierung für Spiegelreflektoren, die starken Erschütterungen ausgesetzt sind, stellt man nach **F. P. 454 028** her durch Verschmelzen von 100 Tl. Aluminium mit nur 20 Tl. Magnesium. Die stark reflektierende, unzerbrechliche Masse zeichnet sich durch einen sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten aus.

Zum Legieren von Metallen und Legierungen mit Magnesium verwendet man nicht das Magnesium selbst, das beim Eintragen in das geschmolzene Metall leicht verbrennt oder es spröde macht, sondern die nach **D. R. P. 103 162** erhaltene Aluminium-Magnesiumlegierung. Man taucht ein Stück der vorgewärmten Legierung in die Metallschmelze ein oder vermischt sie in Pulverform mit der Metallschmelze, zieht die Schlacken ab und gießt in Formen. 3% dieser Aluminium-Magnesiumlegierung führt zu schmied- und walzbaren Legierungen, für Guß gelangt ein höherer Zusatz zur Anwendung. **(D. R. P. 112 989.)**

Nach **D. R. P. 253 520** reinigt man Metalle, die mit Magnesium legiert werden sollen, durch Verschmelzen der zu legierenden Metalle mit der gleichen Gewichtsmenge Magnesium, wobei die Verunreinigungen sich abscheiden und am Boden des Tiegels niedergeschlagen werden. Die so erhaltene Legierung, z. B. aus je 50 Tl. Aluminium und Magnesium, ist als solche ihrer

Sprödigkeit wegen nicht verwendbar, doch erhält man eine Legierung aus 90% Magnesium und 10% Aluminium, wenn man 20 Tl. dieser niedrig schmelzenden spröden Legierung in 80 Tl. reines geschmolzenes Magnesium einträgt.

Nach D. R. P. 105 502 sind Legierungen von reinem Aluminium mit 10—25% Magnesium ausgezeichnet durch ihre Bearbeitungsfähigkeit und Verwendbarkeit für die verschiedensten Zwecke. 100 Tl. Aluminium und 10 Tl. Magnesium geben eine Legierung, die sich wie gewalztes Zink verhält, 100 Aluminium und 15 Magnesium eine solche, die gutem Messingguß gleicht, 100 Aluminium und 20 Magnesium geben eine Legierung mit den Eigenschaften von weichem Rotguß oder hartgezogenem Messingdraht, während schließlich eine 25% Magnesium enthaltende Aluminiummischung die Eigenschaften des gewöhnlichen Rotgusses besitzt. Diesen Legierungen läßt sich nach Angaben des Patentes auch ein Zusatz von Schwermetallen geben (10—20 Tl.), doch nimmt man vorteilhaft nur soviel Kupfer, Nickel, Wolfram u. dgl., daß das spez. Gewicht des Aluminiums nicht überschritten wird. Jene dem Rotguß gleichende Legierung läßt sich so wie Reinaluminium in dünnflüssigem Zustande gießen, die Gußstücke liefern wie Messing lange Spanlocken und lassen sich, mit tiefem Gewinde versehen, bzw. rein bohren. Auch die Feilarbeit ist wesentlich leichter als beim Reinaluminium, im übrigen verhält sich das neue Metall unter dem Messer wie ein Rotgußstück. Legierungen mit 10—15% Magnesium lassen sich kalt schmieden, zu Blech walzen und zu Röhren oder Draht ausziehen.

Zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt elektrolysiert man geschmolzenen Carnallit oder Tachhydrit mit einer schmelzflüssigen Aluminium-Magnesiumlegierungskathode und setzt, um die Legierung in der den praktischen Zwecken dienenden Zusammensetzung zu erhalten, während der Elektrolyse oder nach ihrer Beendigung Aluminium zu. **(D. R. P. 121 802.)**

Eine Legierung von 100 Tl. Aluminium mit 2—10 Tl. Magnesium zeigt die gleichen Eigenschaften wie Reinaluminium, nach mehrmaligem, kaltem Walzen und Erhitzen erhält sie Eigenschaften, die jenen des Messings und der Bronze gleichen. Eine Legierung von 100 Tl. Aluminium und 3—5 Tl. Magnesium ist fester, zäher und leichter bearbeitbar als Messing. Unter 2% Magnesium zuzusetzen empfiehlt sich nicht, da diese Legierung durch Walzen nicht mehr härtbar ist. Ein Gehalt von über 9% Magnesium ergibt ein verhältnismäßig sprödes Material. Diese gegenüber dem Reinaluminium durch höhere Zugfestigkeit und bessere mechanische Bearbeitbarkeit ausgezeichneten Magnaliumlegierungen kommen in drei verschiedenen Formen in den Handel: Das Material X enthält neben etwas Antimon und Eisen 1,76% Kupfer, 1,60% Magnesium und 1,16% Nickel, daneben in der Legierung Y noch Zinn und Blei. Die Legierung Z in Form von Weichblech enthält 3,15% Zinn, 0,21% Kupfer, 1,58% Magnesium, 0,72% Blei und etwa 0,3% Eisen. **(D. R. P. 113 935.)**

Weitere Eigenschaften des Magnaliums bespricht **J. Klaudy** in **Österr. Chem. Ztg. 1900, 636.** Die Legierung wird in ihren Eigenschaften nach **D. R. P. 119 643** noch verbessert, wenn man sie durch schnelles Abkühlen in Wasser, Salzlösungen oder Quecksilber zum Erstarren bringt.

Zur Aufarbeitung von Magnaliumspänen kocht man das mit Benzin entfettete Material in einer 4 proz. Kochsalzlösung, gießt diese ab und trägt die noch feuchten Späne so in einen 900° vorgewärmten Tiegel ein, daß das neu hinzugegebene Material stets flüssiges Metall vorfindet. Durch eine Öffnung im Boden wird der Tiegel entleert, worauf man den zurückbleibenden breiigen Rest der Metalle nach Zusatz von etwas Kochsalz wieder verflüssigt und ebenfalls ablaufen läßt. Es konnten so Schmelzungen von 100 kg Spänen mit nur 1% Verlust durchgeführt werden, besonders wenn man durch einen Zusatz von etwas Kryolith zur Schmelze die ab 800° beginnende Verflüchtigung der Metalle verhinderte. **(J. Coulson, Stahl u. Eisen 36, 635.)** Über Verwertung von Metallabfällen siehe auch ferner **F. Huth** in **Elektrochem. Zeitschr. 23, 63.**

446. Mit Zusatzmetallen (-metalloiden). Aluminium-Calciumlegierung.

Zur Erhöhung des Schmelzpunktes einer Aluminium-Magnesiumlegierung (100: 10 — 30) der normalerweise bei 700° liegt, setzt man nach **D. R. P. 107 868** Antimon zu und erreicht so, daß eine Legierung aus 100 Tl. Aluminium und 20 Tl. Magnesium mit 10—15% Antimon sich erst bei Weißglut verflüssigt. Zur Herstellung dieser Legierung schmilzt man das Aluminium unter einer Schutzdecke, löst dann das Antimon und bringt das Magnesium stückchenweise in die Schmelze; während der ganzen Operation dürfen keine Eisenrührer verwendet werden, sondern man bedient sich zweckmäßig zum Umrühren der Metallmischung geeigneter Porzellan- oder Tonstäbe. Auch der Schmelzpunkt des reinen Aluminiums wird durch etwa 25% Antimon erhöht, doch bei weitem nicht in dem Grade, wie jener der Legierung durch 10—15%. Die Reinaluminium-Antimonlegierung ist bei Rotglut, die Magnalium-Antimonlegierung dagegen erst bei Weißglut flüssig.

Zur Herstellung einer Aluminium-Zink-Magnesiumlegierung verschmilzt man nach D. R. P. 141 190 100 Tl. Aluminium, 1—10 Tl. Magnesium und 1—20 Tl. Zink. Die größte Festigkeit der Legierung wird erreicht bei einem Verhältnis von 100 : 4 : 5 der Metalle in obiger Reihenfolge. Eine Legierung 100 : 2 : 5 läßt sich mit der Feile gut bearbeiten, eine Legierung 100 : 20 : 15 ist jedoch schon spröde und ritzt Rotguß.

Zur Herstellung einer gegen Verwitterung, saure Lösungen und die Einflüsse des Seewassers beständigen Aluminiumlegierung führt man am Boden des Aluminiumbades

mittels einer geeigneten, mit Druckstempel und leicht herausschmelzbarem Boden versehenen Röhre Magnesium und Phosphorzinn ein, die man schichtenweise in die Röhre einlegt und nach Herausschmelzen des Pfropfens in die Schmelze eindrückt. Für zahntechnische Zwecke wird unter tunlichster Herabminderung des Phosphorzinnzusatzes eine geringe Menge Natrium eingeführt. **(D. R. P. 266 423.)**

Unter 23 verschiedenen, im elektrischen Widerstandsofen hergestellten Legierungen des Aluminiums, Magnesiums, Calciums und Siliciums ist jene aus 60% Aluminium und 40% Magnesium glasartig hart, jene aus 28,4% Aluminium, 42% Calcium und 29,5% Silicium grobkrystallinisch, glänzend und zeigt metallischen Lüster. Alle diese Legierungen zersetzen mit der Höhe des Calcium- und Magnesiumgehaltes steigend Wasser, besonders wenn man etwas Salzsäure zufügt; mit Siliciumlegierungen bildet sich dann ein brennbares, Explosionen verursachendes Gas, das jedenfalls teilweise aus SiH_4 besteht. Legierungen, die mehr als 25% Calcium oder Magnesium enthielten, ließen sich leicht pulvern. Weitere Angaben, besonders über die Verwendung der Kompositionen für aluminothermische Arbeiten bringen **O. P. Watts** und **J. M. Breckenridge** in **Elektrochem. Metallurg. Ind. 1908, 237.**

Nach **A. P. 990 044** stellt man Drähte für Telegraphenleitungen die hohen Festigkeitsansprüchen genügen müssen, aus einer Legierung her, die man durch Schmelzen von 64% Aluminium mit 36% Magnesium und etwas Zinn erhält. Die durch den Zinnzusatz verringerte Leitfähigkeit wird dadurch wieder erhöht, daß man der Legierung 0,35% Calcium oder Molybdän in Form von Kupfercalcium (12,2% Ca) bzw. 97proz. Molybdän zusetzt.

Eine auf dem üblichen Wege leicht herstellbare Legierung aus Aluminium, Magnesium und Mangan wirkt als kräftiges Desoxydationsmittel insofern, als das Magnesium die größten Mengen Sauerstoff und auch Stickstoff entfernt und Aluminium und Mangan, von denen sich das erstere mit Magnesium leicht legiert und auch auf das Mangan gut lösend wirkt, die desoxydierende Wirkung kräftig unterstützen. **(D. R. P. 288 701.)**

Eine besonders dichte Aluminiumlegierung erhält man durch Zusatz von 2% Magnesium und 2% Kupfer zum Grundmetall. Die Feinkörnigkeit und Festigkeit der Legierung beruht auf der desoxydierenden Wirkung des Magnesiums, das auch schon in Mengen von 0,03—0,08% beim Guß von Kupfer, Messing oder Bronze seine günstige Wirkung erkennen läßt. **(Chem. Zentralbl. 1919, II. 919.)**

Zur Herstellung einer verschiedenen Zwecken dienenden Legierung schmilzt man 1 Tl. Messing, fügt ihm in mehreren Anteilen 7 Tl. Aluminium und schließlich 3 Tl. Magnesium-Aluminiumlegierung (evtl. auch noch etwas Zink) zu. **(F. P. 472 930.)**

Aluminiumlegierungen, die neben Magnesium mindestens 5% Kupfer oder Zink enthalten, sind auch in **E. P. 9227/11** beschrieben. Vgl. **E. P. 15 384/09 und 14 192/10.**

Eine Aluminiumlegierung enthält nach **A. P. 1 365 178** kleine Mengen Mangan, Magnesium, Kupfer und Chrom.

Magnesiumhaltiges Aluminium und seine Legierungen mit Kupfer, Mangan und Nickel erhalten nach **D. R. P. 244 554** größere Festigkeit und Härte, wenn man sie nach der letzten, im Lauf der Verarbeitung nötigen Erwärmung noch einmal auf 420° erhitzt und die Gegenstände dann abschreckt oder langsam erkalten läßt. — Vgl. [448].

447. Aluminium-Kupfer-(-Eisen-)legierungen ohne Zusätze.

Über Aluminiumbronze siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 335.**

Die ersten reinweißen Aluminiumwaren stellte **Christofle** aus einer 3% Kupfer enthaltenden Aluminiumlegierung her. Er brachte auch die erste Aluminiumbronze (90—95 Cu, 10—5 Al) auf den Markt. **(Dingl. Journ. 152, 180.)**

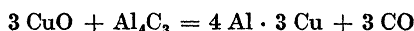
Zur Herstellung von Aluminiumbronze leitet man Aluminiumchlorid in eine Mischung von Kupferabfällen mit 2 Tl. Borax, 2 Tl. Kochsalz und 1 Tl. Soda oder 100 Tl. Ton, 125 Tl. Kochsalz und 15 Tl. Flußspat, erhitzt auf 800—900° und erhält nach Entweichen der in glasierten Steinguttöpfen verdichteten Aluminiumsalzdämpfe, je nach der Menge des angewendeten Kupfers, eine 1,5—2proz. Bronze, deren Aluminiumgehalt durch Wiederholung der Operation angereichert werden kann. **(E. P. 3547/1888.)**

Zur Herstellung von Aluminiumbronze taucht man die gut trockenen Aluminiumstücke in völlig niedergeschmolzenes Kupfer ein, rührt unter öfterem Wechsel des heißwerdenden Rührlöffels etwa 15 Minuten durch und gießt die Schmelze bei Orangeglut. Die Legierung gewinnt an Güte, wenn man sie umschmilzt. Aluminiumbronzen mit mehr als 20% Aluminium sind bläulichweiß, zwischen 15 und 20% weiß, sie beginnen bei 15% gelb zu werden und zeigen bei 5% Aluminiumgehalt täuschende Goldfarbe. 3proz. Aluminiumbronze sieht dem roten Golde gleich. Bedingung ist, daß kein Silicium vorhanden ist, da dieses die Farbe sehr ungünstig beeinflußt. Die genannten Bronzen nehmen bei 140° eine sehr beständige tief goldgelbe Anlauffarbe an, wenn die Hitze nicht zu lang einwirkt; in diesem Falle geht das Gelb in andere Anlauffarben über. Über die mechanische Bearbeitbarkeit der Aluminiumbronzen, ihre Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und gegen chemische Einflüsse, besonders gegen Meerwasser, siehe die Angaben der Neuhauser Aluminiumfabrik in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 488.**

Man soll auch in der Weise etwa 5—10proz. Aluminiumlegierungen erhalten können, daß man Kupfer zusammen mit Zinn, Zink oder Blei schmilzt, Schwefelaluminium in die Schmelze

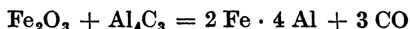
einträgt und so die Legierung des Aluminiums mit dem Kupfer bewirkt, während die anderen Metalle als Schwefelverbindungen in die Schlacke gehen. **(D. R. P. 54 132.)**

Zur Herstellung von Aluminiumlegierungen praktisch mit einem Gehalt bis zu 28% Aluminium erhitzt man im Sinne der Gleichung



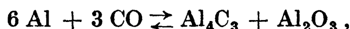
$$3\,CuO + Al_4C_3 = 4\,Al \cdot 3\,Cu + 3\,CO$$

Aluminiumcarbid und Kupferoxyd im elektrischen Ofen. Ebenso gelangt man nach der Gleichung



$$Fe_2O_3 + Al_4C_3 = 2\,Fe \cdot 4\,Al + 3\,CO$$

mit Eisen zu einem Ferroaluminium, das nach Abzug des freien Kohlenstoffes 49,6% Al enthält. Im Bade aus geschmolzenem Eisen gelang es **J. Pring** sogar Eisenlegierungen mit 90% Aluminium zu erzeugen. **[450.]** Dieser Legierungsbildung liegt die Reduzierbarkeit des Aluminiumoxydes durch Kohlenstoff zugrunde, die bei hohen Temperaturen vor sich geht, und ist ferner bedingt durch die Reaktion,



$$6\,Al + 3\,CO \rightleftarrows Al_4C_3 + Al_2O_3\,,$$

die bei niederer Temperatur von links nach rechts, bei hohen Hitzegraden in umgekehrter Richtung eintritt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1613.)**

Geeignete Legierungen zur Herstellung von Uhrfedern erhält man z. B. aus 100 Tl. Aluminium mit 90 Tl. Kupfer. Der Draht wird so dünn wie möglich gezogen oder gewalzt, dann mit einem besonderen Hobel bearbeitet, auf einem Schleifstein zur nötigen Dicke abgeschliffen und in Formen von Stahl bis zur Hellblauglut erhitzt, dann abgekühlt. Als Vorzüge solcher Federn werden bezeichnet ihr geringes spezifisches Gewicht, sowie der Umstand, daß sie nicht rosten, nicht magnetisch, dagegen sehr elastisch und hart, aber nicht so spröde wie Stahl sind. **(Polyt. Notizbl. 1874, Nr. 6.)**

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1890, 367** besitzt unter allen Aluminium-Kupferlegierungen eine Legierung von 94 Tl. Aluminium und 6 Tl. Kupfer die höchste Festigkeit.

Nach **E. P. 19 518/10** wird eine zur Herstellung von Röhren, Platten und Drähten geeignete Legierung aus 98,38% reinem (98—99 proz.) Aluminium und 1,62% Elektrolytkupfer hergestellt.

Über die Eigenschaften von Aluminium-Kupferlegierungen siehe ferner **Carpenter und Edwards**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1907, 314.**

Nach **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 600** wird die beste Aluminiumlegierung für allgemeine Gußzwecke aus 92% Aluminium und 8% Kupfer hergestellt. Das Kupfer wird als hochprozentige Aluminiumkupferlegierung eingeführt.

Die von London aus auf den Markt gebrachte Legierung Ormiston enthält 97,5% Aluminium, läßt sich haltbar polieren, ohne daß saure Speisen die Politur beeinflussen, besitzt eine größere elektrische Leitfähigkeit als Kupfer oder irgendeine bekannte Legierung, läßt sich leicht löten und schweißen und zerreißt erst bei einer Belastung von 2400—3000 kg pro qcm. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 37.)**

448. Duralumin. Aluminium-Kupferlegierungen mit Zusätzen.

Das stahlähnliche Duralumin mit einem Gehalt von 0,5% Magnesium, 3,5—5,5% Kupfer und 0,5—0,8% Mangan (auf 90% Reinaluminium), einem spez. Gewicht zwischen 2,75 und 2,84 und dem Schmelzpunkt von etwa 650° übertrifft alle anderen gleichschweren Aluminiumlegierungen bezüglich Bruchfestigkeit, Dehnung (Zugfestigkeit = 4148 kg/qcm) und Härte, es ist ferner sehr widerstandsfähig gegen Säuren, Quecksilber, Atmosphärilien und Seewasser und besitzt ein höheres elektrisches Widerstandsvermögen als Reinaluminium. Geglüht und abgeschreckt wird es dem Flußeisen oder weichen Siemens-Martinstahl ähnlich, angelassen wird der fertige Gegenstand zäher. Die hochglänzend polierbare Legierung läßt sich auf Glocken und Musikinstrumente, ferner auf Patronenhülsen, Lanzenschäfte, Säbelscheiden, Sporen, Pontons, aber auch für orthopädische Zwecke verarbeiten, findet Anwendung im Kriegsschiff- und Luftschiffbau und eignet sich für Behälter im Bierbrauereibetrieb. **(L. M. Cohn, Ver. z. Beförd. d. Gew.-Fleiß. 1910, 643.)** Vgl. **A. P. 995 113.**

Bei vergleichenden Versuchen über die Eigenschaften des technischen Reinaluminiums, ferner des Zink- und Duraluminiums, letztere beiden mit einem wesentlichen Gehalt von 7,10% Zink bzw. 4,12% Kupfer stellte **E. H. Schulz** fest, daß das Duraluminium sich hinsichtlich der Dehnung wie auch was den Korrosionswiderstand betrifft, am besten verhält, während Zinkaluminium nur geglüht dem Reinaluminium an Dehnbarkeit überlegen, jedoch am stärksten korrodierbar ist. **(Metall u. Erz 1917, 125.)**

Zur Härtung des Duralumins erhitzt man die Stücke 10—20 Minuten auf etwa 520° und schreckt sie dann in siedendem Wasser ab. Für die meisten Zwecke genügt es, die Stücke während 5 Tagen in ein kochendes Wasserbad einzulegen. **(P. D. Merica u. Mitarbeiter, Zentralbl. 1919, IV, 613.)** — Vgl. **[446].**

Eine verbesserte Duraluminiumlegierung erhält man durch Zusatz von höchstens 2% Magnesium und höchstens 5% Kupfer, besonders in der Zusammensetzung 95,5—95,75% Aluminium, 0,25—0,50% Magnesium und 4% Kupfer. **(D. R. P. 204 543.)**

Eine Aluminiumlegierung für hochbeanspruchte Maschinenteile enthält neben 96% Al, 2% Cu, 0,24% Ni und 0,38% Mg, während sich zum Ziehen von Drähten eine Kombination von 96,8% Reinaluminium und 3,2 Tl. einer Zwischenlegierung aus gleichen Mengen Kupfer und Aluminium eignet. Noch höhere Zugfestigkeit bei etwa gleich großer Leitfähigkeit besitzt ein Draht aus 97,7% Al, 1% Cu und 1,3% Ni. **(Z. Ver. d. Ing. 1918, 226.)**

Zur Herstellung mechanisch leicht bearbeitbarer Aluminiumlegierungen, die dauerhafter sind als das reine Metall, sich zu Draht ausziehen lassen wie Messing, und an Stelle dieses Metalles oder auch an Stelle von Kupfer, in gewissen Fällen auch von Eisen oder Stahl Anwendung finden können, verschmilzt man 94—98% Aluminium, 1,5—4% Kupfer, 0,25—1,25% Mangan und 0,25—1,25% Silber in Mengenverhältnissen, die so gewählt sind, daß die Gesamtsumme der drei letzten Bestandteile nicht unter 2% und nicht über 6% steigt. **(D. R. P. 231 060.)**

Auch eine magnesiumfreie Legierung aus 100 Tl. Aluminium, 5 Tl. Kupfer und 2 Tl. Silber soll sich durch wertvolle Eigenschaften auszeichnen. **(A. P. 1 099 561.)**

Nach einer Mitteilung von **W. M. Corse** wird eine Kupferaluminiumbronze durch Zusatz geringer Mengen Titan wesentlich verbessert und zeichnet sich dann durch große Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser und sonstige chemische Einflüsse aus. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 12.)**

Die Herstellung von Aluminiumlegierungen, die 4—12% Kupfer, 0,12—2,2% Titan, höchstens 0,6% Eisen, 0,4% Silicium und 0,5% anderer Elemente enthalten, ist in **E. P. 153 823, 1920** beschrieben.

Über die Wirkung von Titan und die günstigen Eigenschaften der Aluminium-Titanbronzen siehe das Referat im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 15.**

Eine sehr gut bearbeitbare, leichte und völlig säurebeständige Legierung soll nach **D. R. P. 82 819** herstellbar sein durch Verschmelzen einer Legierung von Aluminium und Elektrolyt-Kupfer mit einer Legierung, die man erhält, wenn man Wolframsäure unter Verwendung von Kryolith als Flußmittel reduziert und dem dünnflüssigen Bade soviel Aluminium zufügt, daß eine 10proz. Aluminiumverbindung resultiert. Im ganzen sollen in der Schmelze nicht weniger als 95% reines Aluminium vorhanden sein. Das Verhältnis von Kupfer zu Wolfram richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Legierung. Wenn diese beiden Metalle nicht völlig rein zur Verfügung stehen, so setzt man als Raffiniermittel Zinn und Antimon mit etwas Aluminium als Flußmittel zu. Nach dem Zusatzpatent kann man die Legierung wesentlich verbessern, wenn man der aus Wolframsäure, Kryolith und Aluminium erschmolzenen 10proz. Aluminiumlegierung eine gesondert bereitete Legierung aus Elektrolytkupfer und Zink in solchem Verhältnis zusetzt, daß die Schmelze mindestens 91—92% reines Aluminium enthält. Der Zinkgehalt beträgt zwischen 2 und 7%. **(D. R. P. 123 820.)** Partinium enthält neben Aluminium als Hauptbestandteil noch Kupfer, Zinn, Wolfram oder Magnesium; es besitzt eine besonders hohe mechanische Festigkeit.

Nach D. R. P. 244 550 schmilzt man zur Herstellung einer gegen Säuren und Cyanidlösung widerstandsfähigen Aluminiumlegierung 2 Tl. Wismut, 5 Tl. Kupfer und 1 Tl. Silicium und setzt dem geschmolzenen Gemenge 92 Tl. geschmolzenes Aluminium zu („Agilit“).

Als bestes Verhältnis der Bestandteile einer harten Aluminiumbronze wird in **D. R. P. 28 117** eine Legierung aus 84 Tl. Kupfer und je 8 Tl. zweier Schmelzen aus 15 Tl. Aluminium und 85 Tl. Zinn bzw. aus 17 Tl. Nickel, 17 Tl. Kupfer und 66 Tl. Zinn empfohlen. Während des Schmelzens der Bronze darf kein Eisen mit ihr in Berührung kommen, so daß man zweckmäßig Holz- oder Tonrührer verwendet.

Nach D. R. P. 218 970 wird eine zu homogenen Stücken leicht gießbare, feste Legierung hergestellt aus 87% Aluminium, 8% Kupfer und 5% Zinn.

Über Herstellung einer sehr dünn auswalzbaren Legierung aus Zink, der fünffachen Menge Kupfer und der 25fachen Menge (auf das Zink bezogen) Aluminium siehe A. P. 1 072 017.

Eine für viele Zwecke verwendbare Legierung besteht aus Aluminium mit 7,5% Kupfer, 1,5% Zink und 1,2% Eisen. Bei Zusatz von nur 5% Kupfer dient die Legierung für gewisse Automobilteile, bei Erhöhung des Kupfergehaltes auf 11—13,5% wird sie für Pumpen, Maschinenteile oder überhaupt für Zwecke verwendbar, bei denen Wasserdichte erforderlich ist. **(Z. Jeffries, Metal Ind. 17, 205.)**

In der aus Aluminium, Kupfer, Zinn, Antimon und Magnesium bestehenden Legierung des **Norw. P. 34 246** wird etwa ein Drittel des Kupfers vorteilhaft durch Mangankupfer ersetzt.

449. Aluminium-Zink-, -Zinn-, -Bleilegierungen mit Zusätzen.

Aluminium-Zinklegierungen erreichen den Höchstwert ihrer Härte für angelassene Proben bei 30%, bei den abgeschreckten Proben bei 50% Zink. Dementsprechend erhält reines Zink durch einen Zusatz von 0,5% Aluminium eine erhebliche Steigerung der Härte, ebenso wie man Zink auch durch bloßes Abschrecken deutlich härten kann. Der Nachweis von Zink im Aluminium läßt sich leicht durch 5 Minuten langes Eintauchen der Legierung in 5proz. Natronlauge erbringen, da zinkfreies Aluminium weiß bleibt, auf seiner Legierung mit 7—10% Zink jedoch ein festhaftender, tiefschwarzer Überzug entsteht. **(O. Bauer und O. Vogel, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 33, 146.)** Nach Untersuchungen derselben Autoren wird eine Aluminiumlegierung mit 7—10% Zink sehr widerstandsfähig gegen den Angriff von Wasser und wässerigen

Salzlösungen, wenn man sie während 2—4 Stunden in eine 90—95° warme Lösung von 25 Tl. Pottasche, 25 Tl. Natriumbicarbonat und 10 Tl. Kaliumbichromat eintaucht. Die nach dem Herausnehmen aus dem Bade mit Wasser gespülten und getrockneten Bleche zeigen dann einen hellgrauen, bei längerer Einwirkung tiefdunkelgrauen, irisierenden Belag, der den Schutz bewirkt und vermutlich aus Chromsäure und Tonerde besteht. **(Int. Z. f. Metallogr. 8, 101.)**

Eine Legierung von 2 Tl. Aluminium und 1 Tl. Zink hat nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1897, 268** die gleiche Festigkeit wie Gußeisen, ist aber zäher, oxydiert nicht leicht, schmilzt schon bei etwa 540—600°, ist leicht bearbeitbar, nimmt keine Krusten vom Formsand an und ist auch dem Messing dadurch überlegen, daß sie auch enge Formen gut ausfüllt. Über Aluminium-Zinklegierungen siehe ferner **Chem.-Ztg. 1911, 1220.**

97 Tl. Aluminium und 3 Tl. Zink liefern eine Legierung, die härter als Aluminium, jedoch sehr dehnbar und glänzend ist. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1031.)**

Nach **D. R. P. 112 546** setzt man dem Aluminium auch zur Erzielung größerer Dreh- und Bohrbarkeit Zink zu. Der Zinkgehalt läßt sich auf 25—30% hinaufsetzen, wenn man der Legierung etwas metallisches Eisen in Form einer Eisen-Aluminium- oder Eisen-Zinklegierung hinzufügt.

Zur Herstellung einer Zink-Aluminiumlegierung verschmilzt man nach **E. P. 3981/07** 85% Aluminium und 15% Calcium und versetzt 10% dieser Schmelze mit 90% Zink.

Ziskon, eine Legierung von 25% Zink und 25% Aluminium von der Dichte 3,35, dient zur Herstellung von Präzisionsinstrumenten; Alzinc ist eine Legierung von 2 Tl. Aluminium und 1 Tl. Zink, die Legierung aus 95 Tl. Zink und 5 Tl. Aluminium dient zur Erzeugung gewisser Grammophonteile, auch sonst werden Legierungen aus diesen beiden Metallen, viel z. B. im Flugzeugbau und zur Herstellung von Maschinenteilen, verwendet. **(J. Escard, Zentralbl. 1919, II, 357.)**

Gut schmiedbare, widerstandsfähige, walzbare Aluminiumlegierungen, die gegossen glatte Oberfläche zeigen und mechanisch gut bearbeitbar sind, so daß man z. B. Schrauben aus ihnen schneiden kann, bestehen aus 91 Tl. Aluminium, 8 Tl. Zink und 1 Tl. Cadmium bzw. 88 Tl. Aluminium, 10 Tl. Zink und 2 Tl. Cadmium. **(D. R. P. 272 492.)**

Eine feste, stark glänzende, klingende Legierung erhält man nach **A. P. 1 076 137** aus 60 Tl. Aluminium, 20 Tl. Zink, 16½ Tl. Silber und 5 Tl. Kupfer.

Eine hämmerbare Legierung aus 80 Tl. Aluminium, 8 Tl. Cadmium, 8 Tl. Zinn und 4 Tl. Silber eignet sich mit Zink statt des Cadmiums (Kupfer statt Zinn) zum Gießen, mit Titan (Al, Ag, Cd bzw. Zn) als Walz- bzw. Drahtmetall und nach Ersatz von Cadmium und Zinn gegen Kupfer als Bronzeersatz. **(A. P. 1 104 369.)** Vgl. **A. P. 1 092 500:** 70 Tl. Al, 26 Tl. Zn, 3 Tl. Cu, 1 Tl. Ag.

Nach **A. P. 1 095 633** legiert man 3 Tl. Kupfer mit 35 Tl. Aluminium, fügt noch 35 Tl. des letzeren und bei niederer Temperatur 22 Tl. Zink und 5 Tl. Antimon zu.

Zur Herstellung einer Aluminiumlegierung verschmilzt man Aluminium mit 0,1—3% Kupfer, 0,1—2% Titan, 6—16% Zink und höchstens 0,6% Eisen, 0,4% Silicium und 0,4% anderer Elemente. 3% des Aluminiums können ferner durch 1,5% Antimon allein oder zusammen mit 1,5% Magnesium ersetzt werden. **(E. P. 153 514.)**

Aluminiumlegierungen, die gute Güsse geben, leichtflüssig schmelzen und beim Erstarren keine Risse bilden, enthalten nach **E. P. 162 467** 3—15% Kupfer und 5—20% Zink oder 1—20% Zink und 1—6% Kupfer neben 0,5—3% anderer Metalle, z. B. 1,5% Antimon oder Mangan und 0,8% Titan.

Aluminiumlegierungen: Man stellt zunächst durch Eintragen von 3 Tl. Nickel, 3 Tl. Kupfer, 3 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei und 90 Tl. Aluminium in eine Schmelze von 60 Tl. Borax, 17 Tl. Kupfersulfat (oder -nitrat), 1 Tl. Quecksilbersulfat, 2 Tl. Cadmiumsulfat, 15 Tl. Nickelsulfat und evtl. 15 Tl. Magnesiumsulfat eine Grundlegierung her, die man dann in der Menge von 20 oder 30 Tl. mit 9 Tl. Zinn, 2 Tl. Blei und 169 Tl. Aluminium bzw. mit 20 Tl. Kupfer und 50 Tl. Aluminium legiert. Die hellen und weißen Legierungen unterscheiden sich zum Teil recht erheblich von ihrem Hauptbestandteil, man kann sie z. B. mechanisch in jeder Art bearbeiten, löten und hartlöten oder mittels des Acetylensauerstoffgebläses schweißen. Die Legierung läßt sich polieren, ist widerstandsfähig gegen die Atmosphärilien und läßt sich in ihrer Härte und Zugfestigkeit innerhalb weiter Grenzen ändern. **(D. R. P. 272 996.)**

Eine besonders harte Aluminiumlegierung erhält man nach **D. R. P. 265 924** und **268 515** durch Verschmelzen von 84 Tl. Aluminium, 11 Tl. Blei und 5 Tl. Glas unter evtl. Zusatz von 2% Zink. Nach dem Zusatzpatent verringert man das Blei um die Hälfte und fügt statt dessen soviel Zinn zu, daß das Verhältnis der Gesamtmenge von Blei und Zinn etwas höher ist als die Bleimenge des Hauptpatentes. Das Zinn soll den Eintritt des Bleies vermitteln und sein leicht eintretendes Absondern aus der Legierung beim Schmelzen verhindern. Es erhöht auch die Härte und Dehnbarkeit und erzeugt dichteres und gleichmäßigeres Gefüge. **(D. R. P. 277 121.)**

Eine Metallegierung für Hufbeschläge besteht aus 30 Tl. Aluminium, 1 Tl. Kanonenbronze (aus 10 Tl. Kupfer, 1 Tl. Zinn und 0,25 Tl. Zink), 0,25 Tl. eines Weißmetalles aus 6 Tl. Zinn und 1 Tl. Kupfer, das man mit einer Mischung von 6 Tl. Zinn und 1 Tl. Antimon vermischt. Das innig durchschmolzene Gemenge wird in Streifenform gegossen und noch warm ausgezogen oder gehämmert. **(D. R. P. 203 575.)**

Harte, gut bearbeitbare und wegen des Cadmiumgehaltes auch federnde Aluminiumlegierungen erhält man nach **D. R. P. 66 937** aus 95 Tl. Aluminium, 1 Tl. Nickel, 1 Tl. Zinn und 3 Tl. Cadmium. Man verfährt am besten so, daß man der Schmelze von Aluminium und der Nickellegierung das Cadmium rein oder als Cadmiumzinn bzw. -aluminium zufügt.

Eine besondere Aluminiumlegierung von hellsilberweißer Farbe wird nach **D. R. P. 152 784** hergestellt aus 10,033 Tl. Zinn, 0,167 Tl. Antimon, 0,075 Tl. Phosphor, 6,250 Tl. Kupfer und 0,050 Tl. Magnesium, die man verschmilzt, worauf man nach und nach 83,333 Tl. Aluminium einträgt; nach gleichmäßiger Verrührung der Schmelze und Hinzufügung von 0,050 Tl. doppeltkohlensaurem Natron und 0,033 Tl. Schwefel erhitzt man noch kurze Zeit weiter. Letztere beiden Substanzen bewirken mit dem Phosphor die Reinigung der Legierung, der Schwefel beeinflußt die schwärzlich graue Schmelze ferner in der Weise, daß sie eine silberweiße Farbe annimmt. Die Legierung ist gießbar, sehr zähe, bleibt an der Luft silberweiß und läßt sich auf Hochglanz polieren.

450. Aluminiumlegierungen mit anderen Metallen (Fe, Co, Ni, Ti, Cr, W, Mo, Ag).

Zum Verschmelzen von Bauxit auf Ferroaluminium im elektrischen Ofen setzt man Calciumoxyd zu, so daß infolge Bildung von Calciumaluminat die Dampfspannung der Tonerde herabgesetzt wird und eine calciumcarbidreiche Schlacke als Nebenprodukt entsteht. **(D. R. P. 308 542.)** — Vgl. **[447].**

Die besten mechanischen Eigenschaften besitzen Aluminium-Kobaltlegierungen mit einem Gehalt von 9—12% Kobalt. Das grobkrystallinische Gefüge der Legierung kann durch Hinzulegieren von wenig Wolfram (0,8—1,2%) verfeinert werden. Diese geringen Wolframmengen (größere bewirken das umgekehrte) steigern die Festigkeit von Gußstücken um das doppelte bis dreifache (je nach der Kobaltmenge) der wolframfreien Legierung bzw. des reinen Aluminiums. Die Legierungen sind sehr luftbeständig, gut polierbar und besitzen das spez. Gewicht von nur 2,8—2,9. Der Ersatz des Wolframs gegen Molybdän bringt keinen Vorteil. Zur Herstellung der Legierung empfiehlt es sich nicht, die Metalle ineinander aufzulösen, sondern nach dem Goldschmidtschen Verfahren zu arbeiten oder durch Eintragen der Oxyde in geschmolzenes Aluminium zuerst reiche Zwischenprodukte von bekanntem Gehalt herzustellen, die man dann weiter verschmilzt. Bedingung für die Güte der Legierung ist die Verwendung reinster Metalle und auch reinster, besonders kohlenstoff- und schwefelfreier Tiegelmaterialien. **(D. R. P. 242 313.)** Vgl. **H. Schirmeister, Metallurgie 8, 650.** Die Legierung ist hart, gut bearbeitbar und gegen die atmosphärischen Einflüsse widerstandsfähig. Der Wolframzusatz bewirkt Verfeinerung des Gefüges, Erhöhung der Schmied- und Walzbarkeit und Verdreifachung der Zugfestigkeit.

Zur Erhöhung der Seewasser- und Säurebeständigkeit des Aluminiums setzt man ihm bis zu 1,5% Wolfram zu, das übrigens weniger jene Eigenschaften des Aluminiums verbessert, als vielmehr sie nicht verringert und dabei doch die mechanischen Eigenschaften des Aluminiums besonders seine Schmiegbarkeit und Walzbarkeit erhöht. Eisen übt auf die Säure- und Salzbeständigkeit des Aluminiums ebenso wie auf seine mechanischen Eigenschaften stets einen ungünstigen Einfluß aus. **(v. Zeerleder, Metall u. Erz 1917, 325.)** — Wolframinium ist eine Legierung von 98% Al, 0,375% Cu, 0,105% Sn, 1,442% Sb und 0,004% W.

Eine leichte, sehr feste und zähe Aluminiumlegierung, die wegen ihres kleinen Reibungskoeffizienten als Antifriktionsmaterial verwendet werden kann, erhält man aus 80—90% Aluminium und 5—15% eines Metalles der Eisengruppe (Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan) mit 5—10% Silber oder einem anderen Edelmetall, das die Krystallisation der Eisenmetallkörper in der Legierung verhindert. **(D. R. P. 230 095.)**

Über Herstellung einer Aluminiumlegierung aus 96—90 kg Aluminium, dem man im elektrischen Ofen 4—10 kg einer Schmelze von 3—5% Nickel und 1—2% eisenfreiem Mangan und Kupfer oder Chrom zusetzt, siehe **F. P. 456 881** u. ferner **456 882**: Legierung aus 3—5% Nickel, Aluminium, Chrom und 1% Titan.

Eine porenfreie, gießbare Aluminiumnickellegierung wird nach **D. R. P. 154 485** durch Zusatz von 1,5 Tl. Titan erhalten, während eine ebensolche Legierung, die außerdem große Zähigkeit und Festigkeit besitzt, aus 97,6 Tl. Aluminium, 2,0 Tl. Nickel und 0,4 Tl. Titan hergestellt wird. Anscheinend bildet sich die Verbindung $TiAl_4$, die sich in der flüssigen Nickel-Aluminiumgrundmasse abscheidet und deren gleichmäßige Schwindung bewirkt.

Ein Zusatz von bis zu 5,5% Kupfer zum Aluminium erhöht seine Zugfestigkeit und Elastizitätsgrenze beträchtlicher als der gleiche Nickelzusatz. Die Legierung Aluminium mit 4% Kupfer zeigt die günstigsten Festigkeitswerte, während mit 5,5% Nickel die Höchstwerte noch nicht erreicht werden. Am beständigsten gegen Wasser ist eine Legierung von Aluminium und Nickel allein, am wenigsten widerstandsfähig die ternäre Legierung mit gleichen Mengen Nickel und Kupfer. Weitere Angaben über die mechanischen Eigenschaften und die Widerstandsfähigkeit der Legierungen gegen Süß- und Seewasser machen **A. Read** und **R. H. Graves** in **Stahl u. Eisen 35, 882.**

Eine sehr widerstandsfähige, lötbare, schwer oxydierbare Legierung von guter elektrischer Leitungsfähigkeit wird nach **D. R. P. 133 910** hergestellt durch Verschmelzen von 25 Tl. Eisen, 25 Tl. Nickel, 50 Tl. Wismut und 900 Tl. Aluminium in der genannten Reihenfolge.

Eine sehr harte, feste und schmiedbare Aluminiumlegierung erhält man durch Eintragen der den gewünschten Härtegrad bedingenden Menge an Ferrochrom bzw. Chrom in eine Schmelze von Kupfer und Aluminium bzw. eisenhaltigem Aluminium. **(D. R. P. 90 723.)**

Aluminiumlegierungen, die sich für hohen Temperaturen ausgesetzte Gußteile, z. B. für die Zündkammern von Verbrennungsmotoren eignen, enthalten nach **E. P. 159 008** 0,5—6% Chrom und in Summe höchstens 6% Kupfer, Nickel, Zink, Magnesium und Antimon.

Eine Legierung, die härter und elastischer ist als das Aluminium selbst, enthält nach **D. R. P. 62 460** 0,5—10% Titan mit oder ohne Zusatz von Chrom. Man schmilzt Fluornatrium und Fluoraluminium, fügt die erforderliche Menge Titanoxyd und schließlich das Aluminium zu bzw. arbeitet zur Herstellung der Chromlegierung in der Art, daß man in das Bad der Fluorverbindungen auch noch Chromoxyd einführt und dann erst das Aluminium zusetzt. Man kann auch eine geschmolzene Aluminium-Chromlegierung mit der geschmolzenen Aluminium-Titanlegierung mischen.

Die Legierung: 97 Tl. Aluminium und 3 Tl. Silber ist beständig gegen Schwefelwasserstoff. Gleiche Teile Aluminium und Silber geben eine Legierung, die so hart wie Bronze ist. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1031.)** — 5 Tl. Silber und 109 Tl. Aluminium geben eine Legierung, die zu Obstmessern verarbeitet wird; sie zeichnet sich durch Härte und Elastizität aus. **(Dingl. Journ. 149, 398.)** Vgl. auch [358].

451. Aluminiumlote.

a) Aluminiumhaltig.

Alle Aluminiumlote sind gegen Aluminium elektronegativ, so daß das Metall bei Gegenwart von Feuchtigkeit an den Lötstellen stark angegriffen wird. Wenn man Flußmittel beim Löten vermeidet, wird die Haftfestigkeit des Lotes um so größer, je höhere Temperatur beim „Verzinnen" der Lötstelle angewendet wurde. — Die Löt- und Flußmittel wurden in [441] aufgenommen.

Früher verwendete Legierungen, die sich zum Löten von Aluminium eignen, sind in **Techn. Rundsch. 1884, 249** angegeben.

Monney wählte als Aluminiumlote Legierungen von Aluminium und Zink (30 : 50; 20 : 65 usw. bis 4 : 94) mit Zusatz von 20—2 Tl. Kupfer oder 6—4 Tl. Messing. Für kleinere Gegenstände ist besonders die Legierung: 6 Tl. Aluminium, 4 Tl. Messing und 90 Tl. Zink geeignet. **(Dingl. Journ. 166, 205.)**

Aluminiumlotlegierungen nach **W. v. Schwarz, Dingl. Journ. 157, 445:** I. 80 Gewichtsteile Zink, 8 Gewichtsteile Kupfer, 12 Gewichtsteile Aluminium. II. 85 Gewichtsteile Zink, 6 Gewichtsteile Kupfer, 9 Gewichtsteile Aluminium. III. 88 Gewichtsteile Zink, 5 Gewichtsteile Kupfer, 7 Gewichtsteile Aluminium. IV. 90 Gewichtsteile Zink, 4 Gewichtsteile Kupfer, 6 Gewichtsteile Aluminium. V. 94 Gewichtsteile Zink, 2 Gewichtsteile Kupfer, 4 Gewichtsteile Aluminium. Bei der Darstellung der Lote wird das Kupfer zuerst im Tiegel geschmolzen, dann setzt man in kleinen Stückchen das Aluminium hinzu und zuletzt, unter Umrühren mit einem Eisenstäbchen, das Zink; vor dem Ausgießen wird der Mischung etwas Benzin hinzugesetzt, um die Oxydation zu verhindern, und endlich wird die Legierung in mit Benzin benetzte Formen ausgegossen. Beim Löten ist kein Flußmittel nötig.

Nach **D. R. P. 66 398** wird ein Aluminiumlot hergestellt aus geschmolzenem Aluminium, dem man unter einer Schicht eines sauer reagierenden Salzes (Phosphorsäure, Natriumbisulfat) verschiedene Mengen von Kupfer und Zinn oder Kupfer, Wismut, Zink und Zinn oder andere Kombinationen zusetzt, deren Zusammensetzung von der Größe des zu lötenden Stückes und von dem Verwendungszweck des Lotes abhängig ist. Für Drähte und dünne Gegenstände setzt sich das Lot z. B. zusammen aus 95 Tl. Aluminium, 1 Tl. Kupfer und 4 Tl. Zinn oder statt des letzteren 2 Tl. Wismut, 1 Tl. Zink und 1 Tl. Zinn; Bleche und große Aluminiumstücke lötet man mit einer Legierung von 95 Tl. Aluminium, 2 Tl. Kupfer und je 1 Tl. Antimon, Wismut und Zink. Auch eine Lötlegierung aus 60 Tl. Aluminium, 13 Tl. Kupfer, 10 Tl. Wismut, 15 Tl. Antimon und 2 Tl. Zinn soll sich gut bewährt haben.

Zur Herstellung eines oxydfreien Lotes werden Aluminium und Cadmium unterhalb 700° zusammengeschmolzen. **(E. P. 4981/1913.)**

Als Lötmittel für Aluminium eignet sich eine Legierung aus 170 Tl. Reinaluminium und 23 Tl. Reinmagnesium, die man bei niedriger Temperatur eben zusammenschmilzt, mit 7 Tl geschmolzenem Nickel vermischt und schließlich mit 800 Tl. reinem Zinn in geschmolzenem Zustande versetzt. Man schmilzt in Tontiegeln, gießt die Masse in eiserne 105—120° warme Formen und läßt langsam abkühlen. Zum Löten mit dieser Legierung ist kein Flußmittel nötig. **(D. R. P. Anm. K. 48 521, Kl. 40 b.)**

Zur Herstellung eines Löt- und Schweißmittels für Aluminium behandelt man eine Schmelze aus je 1 Tl. Aluminium, Blei, Wismut und Antimon und je 2 Tl. Zinn und Zink fünfmal mit der doppelten Menge 66grädiger Schwefelsäure und verwendet die gereinigte Lötlegierung bei Aluminiumgegenständen, deren gutgereinigte Oberflächen zum Löten auf 800° vorerhitzt werden. **(A. P. 1 194 101.)**

Zur Herstellung eines Aluminiumlotes gießt man 2,5 Tl. geschmolzenes Aluminium in eine Mischung der Schmelzen von 75,5 Tl. Zinn und 18 Tl. Zink. **(Zentralbl. 1919, II, 15.)**

Zur Verfeinerung von Aluminium und zur Gewinnung auch ohne Flußmittel verwendbaren Aluminiumlotes erhitzt man Aluminium in Gegenwart von soviel Schwefelsäure und Kaliumchlorat zum Schmelzen, daß nach der Bildung der an sich als Reinigungsmittel bekannten Gase genügend Kaliumsulfat entsteht. Zur Gewinnung des Lotes verschmilzt man 2 Tl. dieses reinen Aluminiums mit je 12 Tl. Zinn und Blei und gießt die Legierung in Stangen. **(D. R. P. 283 075.)**

Nach **E. P. 14 827/10** wird zum Löten von Aluminium am besten ein geschmolzenes Gemisch von 22 Tl. Silber, 32 Tl. Phosphor, 238 Tl. Kupfer, 1338 Tl. Blei, 5051 Tl. Zinn, 50 Tl. Aluminium und 939 Tl. Zink verwendet

Vgl. **E. P. 20 208/92**: Aluminium, Zink und etwas Phosphorzinn; **F. P. 230 758**: 56 Tl. Zink, 28 Tl. Zinn, 8 Tl. Aluminium, 7 Tl. Nickel; **A. P. 968 203**: 10,8 Tl. Aluminium, 2,75 Tl. Magnesium, 85,1 Tl. Zinn, 1,35 Tl. Cadmium; **A. P. 1 067 016**: 10 Tl. Zink, 10 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei, 1 Tl. Aluminium (Schmelzpunkt 375—400°).

Nach **E. P. 156 665** eignet sich zum Löten von Aluminium mit Kupfer oder mit Aluminium eine Legierung von 50—53% Zink, 30—35% Zinn, 12—15% Aluminium und 1—2% Kupfer.

Nach **D. R. P. 132 985** versieht man die geschabten Aluminiumflächen mit einer Zinkschicht, bedeckt diese mit einem Lot aus 1 Tl. Aluminium und 1,5 Tl. Zink und lötet. Vgl. **D. R. P. 126 914**: Verwendung einer Zinkmagnesium- oder Zink-Zinn-Magnesiumlegierung als Lötmittel.

Ein Aluminiumlot besteht nach **D. R. P. 137 413** aus einer Legierung von Aluminium und Zink, die als Appreturlot verwendet wird; die mit ihr in Berührung gebrachten zu verbindenden Flächen können dann ohne Anwendung weiterer Flußmittel mit einem Blei-Zinnlote dauernd verbunden werden. Vgl. **D. R. P. 143 397**: Aluminiumlot aus 10 Tl. Aluminium, 24 Tl. Zink und 8 Tl. Antimon.

Nach **D. R. P. 151 241** lötet man Aluminium mit demselben Metall oder einem Gemenge von Aluminium und Zinn unter Zuhilfenahme eines Kupferstabes, der im Momente des Lötens an der Berührungsstelle der zu lötenden Metalle und des Lotes schmilzt, worauf sich das Kupfer mit den übrigen Bestandteilen der Lötstelle legiert. Vgl. ferner **D. R. P. 121 901, D. R. P. 171 071 u. 172 747.**

Ein anderes Aluminiumlot setzt sich zusammen aus einem Gemenge von 15½% Aluminium, 7% Antimon, 9% Wismut, ¼% Vanadium und 2¼% Magnesium, dem man in geschmolzenem Zustande 66% geschmolzenes Zinn zugibt. **(A. P. 1 020 757.)**

b) Aluminiumfrei.

Ein Aluminiumbronze-Weichlot bestand nach **Hulot (Dingl. Journ. 185, 36)** aus gewöhnlichem Weichlot (bleihaltigem Zinn) und der Hälfte, ein Viertel oder ein Achtel seines Gewichtes Zinkamalgam. Vgl. **D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 51.**

Nach **D. R. P. 72 683** besteht ein Aluminiumlot aus etwa 50% Cadmium, 20% Zink und 30% Zinn. Nach **D. R. P. 72 684** verwendet man zu demselben Zwecke eine Legierung von 89—97 Tl. Zinn, 2—10 Tl. Kupfer und 1 Tl. Wismut neben einem Lötmittel, das aus einer Lösung von 2 Tl. Stearinöl in 1 Tl. Benzin besteht. — Vgl. **A. P. 900 810**: 100 Tl. Zinn, 75 Tl. Zink, 10 Tl. Kupfer; **A. P. 906 637**: 68 Tl. Zinn, 2 Tl. Antimon, 29 Tl. Zink, 1 Tl. Phosphor **A. P. 1 033 565**: 60 Tl. Zinn, 15 Tl. Zink, 10 Tl. Blei, 5 Tl. Antimon, 5 Tl. Wismut, 5 Tl. Chrom; **E. P. 6583/1912**: 82 Tl. Zinn, 5 Tl. Nickel, 2 Tl. Mangan und **A. P. 1 078 114**: Lot aus 86% Zinn und 14% Wismut.

Nach **Norw. P. 16 701 u. Zusatz 21 094 (Chem.-Ztg. Rep. 1907, 476)** werden die Aluminiumlötstellen zuerst vernickelt, dann mit Zinn oder besser noch durch Eintauchen in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 22 Tl. Kupfersulfat in 78 Tl. Wasser mit Kupfer überzogen, worauf man wie üblich unter Anwendung eines Weichlotes lötet.

Nach **Ö. P.-Anmeldung 823/09** besteht ein Aluminiumlot aus 60—70 Tl. Zinn, 2—3 Tl. Blei, 3—5 Tl. Zink, 1—2 Tl. Silber und 1—1½ Tl. unechtem Blattgold; der flüssigen Masse werden als Flußmittel ½—1½ Tl. Natriumbicarbonat und 1—3 Tl. Salmiak zugesetzt.

Ein Lot für Aluminium und andere Metalle wird nach **A. P. 906 383** aus 47½% Blei, ebensoviel Zinn und 5% Calcium hergestellt. Letzteres soll zur Reinigung der zu verbindenden Stücke an ihrer Berührungsfläche dienen.

Nach **Ö. P. Anm. 2526/1914** verschmilzt man 13 Tl. Cadmium, 6 Tl. Zink und 1 Tl. Zinn.

Die Aluminiumlotlegierung des **E. P. 164 655** besteht aus 49% Zinn, 49% Zink und 2% Kupfer.

In **D. R. P. 98 650** wird empfohlen, ein aus einer Zink-, Zinn- oder Wismutlegierung bestehendes Aluminiumlot in ausgewalztem Zustande galvanisch mit Nickel oder Silber zu überziehen und die Legierung nachträglich durch Hämmern oder Pressen zu verdichten.

Zum Löten von Aluminium wird der Gegenstand nach **D. R. P. 217 637** gereinigt und im elektrischen Bade einem galvanischen Ätzprozeß unterworfen, um die nunmehr zur Aufnahme des Überzuges geeigneten Aluminiumflächen sodann mit einem Nickel- oder Kupferüberzug zu versehen.

Nach **E. P. 27 730/10** benützt man zum Löten von Aluminium eine Legierung von 2 Tl. Zinn und 1 Tl. Blei und ein Flußmittel aus Harz oder Wachs; man lötet, nachdem man die Lötstellen mit einer Legierung aus 2 Tl. Zinn und 1 Tl. Zink überzogen hat.

Nach **E. P. 19 214/12** eignet sich zum Löten von Aluminium eine Legierung von 6 Tl. Zinn und 1 Tl. Wismut.

Das nach **A. P. 901 607** aus 40 Tl. Zink und 5 Tl. 5proz. Phosphorzinn erhaltene Aluminiumlot soll sich auch zum Löten von Gußeisen eignen.

Zum Löten von Aluminium verwendet man eine Legierung von 100 Tl. Zink und 1 Tl. Phosphorzinn, deren Schmelzpunkt niedrig genug ist, um eine Überhitzung des Aluminiums zu vermeiden und doch die nötige Härte besitzt. Härte und Schmelzpunkt steigen mit der Verringerung des Phosphorzinngehaltes. **(A. P. 1 194 648.)**

Aluminium(legierungs)oberflächenbehandlung.

452. Korrosion des Aluminiums, Gefäße, Apparate.

Über die mechanischen Eigenschaften und den Widerstand gewalzter leichter Legierungen von Aluminium und Magnesium mit Kupfer, Nickel und Mangan gegen Korrosion siehe **P. D. Merica** u. **Mitarbeiter, Zentralbl. 1919, IV, 827.**

Die Einwirkung von Fettsäuren, Phenolen und Alkoholen auf Aluminium und den hemmenden Einfluß, den die Gegenwart von Wasser auf die Zerstörung des Aluminiums durch diese Stoffe ausübt, ist in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 457** erörtert.

Über die Anwendung des Aluminiums als Baumaterial für Apparate der chemischen Industrie siehe **O. Bechstein, Chem. Apparat. 3, 17.** Beim Bau von Aluminiumapparaten sind Kupferbestandteile zu vermeiden, da sie in Verbindung mit dem Aluminium die Ursache zu dessen Zerstörung bilden. Die hierbei eintretenden galvanokatalytischen Reaktionen beschreibt **P. Pikos, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 152.**

Über das Verhalten von Aluminiumgefäßen gegen Quecksilber siehe **[I, 444]**, ihre Verwendbarkeit als Braubottiche **[Bd. IV, 433].**

Über die Zersetzungserscheinungen von Aluminium unter dem Einflusse von Wasser und Lösungen und die verschiedene Stärke des Angriffes auf wenig stark kaltgestrecktes Aluminiumblech, die stets Kalk, Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd enthaltenden Ausblühungen und deren Unabhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Bleches berichtet **E. Heyn** in **Mitteilg. d. Materialprüfungsamt 29, 2.**

Nach Untersuchungen von **J. Boes** und **N. Weyland** muß das Aluminium für Kochgeschirre und Feldflaschen 98% Reingehalt zeigen, da Legierungen im allgemeinen sehr empfindlich gegen Wasser, besonders Leitungswasser, sind. Geringe Eisenmengen sind relativ unschädlich und auch kaum auszuschalten, Nickel, Kupfer und Magnesium sind unbedingt unzulässig. **(Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 30, 300.)**

Aluminiumgefäße dürfen nicht mit Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, die freien Sauerstoff oder Ozon entwickeln, da diese das Metall unter Bildung von Aluminiumhydroxyd zersetzen. **(Droste, Chem.-Ztg. 37, 1317.)**

Aluminium rostet übrigens in feuchter Luft etwa ebenso rasch wie Kupfer, jedoch langsamer als Eisen und Stahl. Von besonderem Wert ist seine hohe Säurebeständigkeit, jedoch nicht gegen Salzsäure und andere Säuren, in Gegenwart von Salz.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Aluminium berichten in ausführlicher Weise **R. Seligman** und **P. Williams** in **J. Soc. Chem. Ind. 35, 665.** Nach diesen Untersuchungen kann man Aluminium wohl zum Aufbewahren von kalter starker Salpetersäure verwenden, heiße oder kalte verdünnte Säure oder Mischsäure, und zwar besonders eine Säure vom spez. Gewicht 1,42, die 20—40 Vol.-% HNO_3 enthält, greift jedoch die Gefäße stark an. Ein geringer Gehalt von Chlor oder Jod bedingt keine Erhöhung der Löslichkeit, wohl aber kann eine Temperaturerhöhung von 10° eine Löslichkeitssteigerung von 100% bewirken.

Wenn man Aluminium bei 500° glüht oder 10 Stunden auf 125° oder längere Zeit auf 100° erhitzt, verringert sich die Löslichkeit des hart bearbeiteten Metalles in konzentrierter Salpetersäure um 30 bzw. 5,3 bzw. 3%. Verlängert man das Erhitzen bei 125°, so steigt die Löslichkeit wieder und erreicht nach 80 Stunden den ursprünglichen Grad. Durch andauerndes Erhitzen auf 100° konnte eine ähnliche Umkehrung nicht festgestellt werden. Unmittelbar nach dem Erhitzen ist die Widerstandsfähigkeit des auf 440° erhitzten Metalles am größten, nach einigen Tagen sinkt sie. **(R. Seligman** und **P. Williams,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 517** und **30, 116.)**

Nach **D. R. P. 325 943** wird Aluminium, das man einige Zeit mit Ammoniak behandelt, von Schwefelsäure nicht mehr angegriffen. Diese Beobachtung soll besonders für Akkumulatorenaluminium ausgenützt werden.

Zur Herstellung korrosionssicherer Gegenstände aus Aluminium und Schwermetallen bedeckt man die Teile der zu vereinigenden verschiedenen Metalle durch chemische Veränderungen der Oberfläche an den Berührungsstellen mit Oxyd- oder Sulfidschichten, die von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen werden und so eine Berührung der Metalle und damit die Bildung eines galvanischen, die Zerstörung herbeiführenden Elementes verhindern. Um also z. B. auf diese Weise Patronenhülsen aus Aluminium, die am Hinterende eine Eisenkappe tragen, zu schützen, taucht man den Eisenteil in Chromsäure und erzeugt auf beiden Metallen eine Chromsulfidschicht oder man oxydiert, wenn es sich um Verbindung von Eisen mit Kupfer handelt, beide Metalle, überdeckt das mit ihnen zu verbindende Aluminium durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff auf die vorher aufgebrachten Bleisalze mit einer Bleisulfidschicht, und vermeidet so in allen Fällen Spannungsdifferenzen der verschiedenen Metalle. **(D. R. P. 282 328.)**

Über die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge siehe **R. E. Slade, Z. f. Elektrochem. 18, 1.**

453. Aluminiummetallisierung. Vorbehandlung durch Beizen. — Mattieren.

Zum sachgemäßen Beizen von Aluminiumfabrikaten taucht man die Stücke nach **Techn. Rundsch. 1912, 317** in eine kochende Lösung von 10proz. Natronlauge, die in 10 l etwa

200 g Kochsalz enthält, nimmt die Gegenstände nach höchstens 15 Sekunden heraus, entfernt den schleimigen Niederschlag durch weiteres Behandeln der Ware mit Bürsten und Abspülen mit Wasser, taucht sie kurz in 36gräd. Salpetersäure, spült gut mit Wasser ab und trocknet die silbermatt gefärbten Aluminiumplatten in harzfreien Sägespänen.

Vor dem Niederschlagen von Metallen auf Aluminium kocht man die Gegenstände vorerst nach **D. R. P. 113 816** in einer schwach schwefelsauren Lösung von phosphorsaurem Natrium und schwefelsaurer Magnesia etwa 5 Minuten und galvanisiert dann in den üblichen Metallsalzbädern. Nach **Zusatz D. R. P. 123 443** kann man das phosphorsaure Natrium durch Phosphorsäure oder andere phosphorsaure Salze, die schwefelsaure Magnesia durch andere Salze ersetzten, die Aluminium angreifen, z. B. Eisenchlorid.

Zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für den Vernickelungsprozeß, der mit einem Bittersalz und Borsäure enthaltenden Nickelsalzelektrolyten bei 3—3,25 Volt Spannung durchgeführt wird, poliert man die Gegenstände, entfernt den Überschuß des Poliermittels mit Benzin, taucht sie einige Minuten in eine warme wässerige Lösung von Natriumphosphat, Soda und Harz, wäscht, bringt die Ware kurze Zeit in ein Gemisch gleicher Teile von etwas Eisenchlorid enthaltender 66proz. Schwefelsäure und 38proz. Salpetersäure, wäscht abermals und taucht die Gegenstände in das Nickelbad. **(Metall. Ing. 17, 25.)**

Zur Vorbereitung des Galvanisierungsprozesses von Aluminium und aluminiumreichen Legierungen in schwach alkalischem Bade setzt man diesem zur Herabminderung der alkalischen Wirkung Gelatine, Glycerin oder hydroxylhaltige organische Säuren zu, hängt das gut gereinigte und entfettete Aluminium in das erhitzte, mit den Zusätzen (Weinsäure) versehene, durch Borax, phosphorsaures Natrium oder Wasserglas schwach alkalisch gemachte Bad ein, nimmt den Gegenstand nach kurzer Zeit heraus und galvanisiert ihn wie üblich in den bekannten Bädern. Man kann die organischen Reduktionsmittel ersetzen durch neutrale Salze, z. B. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid usw., die man dem salzsauren Vorbereitungsbade zugibt. **(D. R. P. 236 244, 237 805 und 238 406.)** Eine Besprechung dieses Verfahrens findet sich in **Elektrochem. Zeitschr. 1912, 328.**

Nach **E. P. 22 684/10** verfährt man folgendermaßen: Man bringt den Gegenstand in eine alkalische Lösung, neutralisiert mit Säure und spült nach. Dann folgt die Behandlung in einer Lösung von Eisen- oder Zinkchlorid, ferner in einer mit Weinsäure versetzten ammoniakalischen Kupferchloridlösung, dann in einer alkoholischen Lösung von Zinkacetat (worauf mit Soda neutralisiert wird) und schließlich in einem Bade von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. Die Gegenstände werden dann gewaschen, oberhalb 200° getrocknet, mit einer Metallschicht überzogen und zum vollständigen Schutz mit der heißen Lösung eines rohen Mineralöles und etwas Gummiharz bestrichen, worauf man bei hoher Temperatur trocknet und mit heißer Natronlauge abspült.

Ein anderes Dekapierungsbad für Aluminium enthält nach **D. R. P. 246 682** 300 g Eisenchlorid und 150 g Königswasser aus 70% Salzsäure und 30% Salpetersäure in 1 l Wasser. Beim Arbeiten im kalten Bade ist es vorteilhaft etwas Flußsäure zuzusetzen; an Stelle des Eisenchlorids kann man auch die Chloride von Wolfram, Mangan oder Kobalt verwenden.

Zum Vernickeln von Aluminium und Aluminiumlegierungen auf galvanischem Wege behandelt man die gewaschene Ware nach **E. P. 24 019/11** mit 2proz. Cyankaliumlösung, taucht sie dann in eine Lösung von 1 g Ferrochlorid in je $^1/_2$ l Wasser und Handelssalzsäure und vernickelt während 5 Minuten mit einer Spannung von 3 Volt.

Zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung werden sie nach **D. R. P. 133 315** zuerst entfettet, dann mit Bimsstein gereinigt und in ein 3proz., wässeriges Cyankaliumbad gebracht. Nach der Elektrolysierung in einem Nickel- oder Kupferbade wird nochmals in kaltem Wasser gespült, um das Loslösen der Plattierungsmetallschichten zu vermeiden.

Zur Vorbehandlung zu galvanisierender Aluminiumgegenstände werden dieselben nach **M. Canar** in lauwarmem Wasser abgespült und so lange in einem 2‰ Cyankalium enthaltenden Bade belassen, bis ihre Oberfläche matt silberweiß aussieht. Man spült sie in reinem Wasser ab und bringt sie dann in ein Bad aus ca. 0,5 l destilliertem Wasser, ca. 0,5 l roher Salzsäure und ca. 1 g Eisenfeilspänen, aus dem sie erst herausgenommen werden, wenn sie eine gleichmäßig silberweiße Färbung erlangt haben und oberflächlich mit kleinen Krystallen bedeckt sind. Dann werden sie gespült und in das Nickelbad gebracht. **(Elektrochem. Zeitschr. 1917, 164.)** **E. Tassily** variiert den Prozeß wie folgt: Man bringt das Metall nacheinander (stets nur für einige Minuten) in Kalilauge, Kalkmilch (Bürstenbearbeitung), Cyankalium und schließlich in eine Lösung von 1 g Eisen in 500 g Salzsäure und 500 g Wasser, bis das Aluminium einen metallmohrartigen Glanz annimmt; nach jeder Behandlung wird mit Wasser gespült. Die eisenhaltige Salzsäure bewirkt anscheinend die Bildung einer Eisenschicht und die netzartige Rauhung der Aluminiumoberfläche, so daß der beliebig dick aufgebrachte Nickelniederschlag außerordentlich fest haftet, auch beim Erhitzen des Aluminiums auf seinen Schmelzpunkt nicht abspringt und beim Biegen des Metalles keine Risse erhält. Das mit einer Spannung von 2,5 Volt und einer Dichte von 1 Amp./qdm arbeitende Bad besteht aus einer Lösung von 50 g Nickelchlorid und 20 g Borsäure in 1 l Wasser. **(Ferrum 1917, 197.)**

Im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 465** finden sich verschiedene Mitteilungen über Aluminium. Um Aluminiumblech zu mattieren, taucht man es in eine warme 10proz. Lösung von Ätznatron in Wasser. Nach einiger Zeit spült man die dunkler gewordene Oberfläche ab, geht in eine 50proz. Salpetersäurelösung, spült nach 3—5 Minuten und trocknet. Die Dauer der Natron-

laugebehandlung ist von großer Bedeutung für die Gleichmäßigkeit der Oberfläche, bei zu kurzer Einwirkung wird die Oberfläche fleckig, bei zu langer Einwirkung streifig, da die Gußblasen zum Vorschein kommen. Oder man taucht die Ware 20 Sekunden in eine heiße, kalt mit Kochsalz gesättigte 10proz. Natronlauge, spült, bürstet ab, taucht weitere 30 Sekunden ein, spült, wenn starke Gasentwicklung einzutreten beginnt, mit kaltem, dann heißem Wasser nach und trocknet in Sägespänen. **(Elektrochem. Zeitschr. 22, 28.)**

Eine Vorschrift zum Mattieren von Aluminiumgegenständen mittels Kochsalzlösung findet sich in **Zentr.-Bl. f. Hütten- u. Walzwes. 23, 198.** (1915)

454. Vorbehandlung durch Metallisieren. Elektrolytische Dekapierung.

Zur Vorbehandlung von Aluminium für den galvanischen Prozeß beizt man es nach **D. R. P. 70 268** in einem Bade, das aus einer Lösung von essigsaurem Kupfer, Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak in Essigsäure besteht.

Zur Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium bestreut man die Bleche nach **D. R. P. 125 674** mit einer dünnen Schicht von trockenem Kupferchlorid und schmilzt dieses bei einer Temperatur, die unter dem Schmelzpunkt des Aluminiums liegt, so daß durch Zersetzung des Salzes eine Kupferschicht entsteht. Beim Auftreten weißer Dämpfe läßt man das Blech erkalten und überzieht die gebildete Schicht sodann auf galvanischem Wege oder durch Eintauchen in Bäder mit dem Plattierungsmetall.

Festhaftende Überzüge erhält man, wenn man das Aluminium zuerst in einem kochenden Cyansilber oder -quecksilber enthaltenden Bade amalgamiert, weiter in einem Zinkchlorid-Glaubersalzelektrolyten verzinkt und dann erst galvanisch die eigentliche Metallschicht aufbringt. **(D. R. P. 65 839.)**

Aluminiumröhren werden nach **Setlik, Chem.-Ztg. 1901, 46** ehe man sie galvanisch verkupfert, durch Ansieden oder Schmelzen zunächst mit einer Metallschicht versehen. Man taucht sie z. B. in eine siedende Lösung von verdünntem, salpetersaurem Zinkoxyd, behandelt die so gebildete Zinkschicht bei 50° in einem weiteren Bade, das aus einer Lösung von 1 Tl. Eisenchlorür (oder Kupferchlorür) in 6 Tl. Wasser besteht, und bringt die Röhren schließlich zum Verkupfern in eine kochende Lösung von verdünntem Kupfervitriol, dem man etwa 2% Calciumchlorid zusetzt.

Zur Herstellung galvanischer Überzüge auf Aluminium werden die gut gereinigten Gegenstände nach **D. R. P. 71 384** zunächst durch Anwendung einer Zinkoxydnatronlösung verzinkt oder durch andere Metallsalzlösungen, deren Zusammensetzung im Original näher beschrieben ist, mit anderen Metallüberzügen versehen, worauf man diese ersten Überzüge in cyankaliumfreien Bädern verstärkt, um die Ware schließlich in einem galvanischen Bade mit dem gewünschten Metalle zu überziehen.

Vor dem galvanischen Plattieren des Aluminiums werden die Gegenstände nach **D. R. P. 116 319** kurze Zeit in kochende Seifenlösung getaucht, mit kochendem Wasser gewaschen, in Salzsäurelösung von 15° Bé behandelt, bis Gasentwicklung auftritt, gespült, in eine 20gräd. Cyankaliumlösung getaucht, gut gewaschen und 10 Minuten in eine 50gräd. Phosphorsäurelösung eingelegt. Man amalgamiert nach einem nochmaligen Cyankaliumbad in einer Lösung, die in 4,5 l destilliertem Wasser, 1 kg Salmiak und 28 g Sublimat oder Quecksilbercyanid enthält. Der Gegenstand wird in die 12gräd. Flüssigkeit ein- oder zweimal eingetaucht, jedesmal abgespült und mit einer alkalischen Lösung behandelt; dann ist er genügend vorbereitet um elektrolytisch plattiert zu werden.

Zur galvanischen Plattierung von Aluminium bringt man den Gegenstand zuerst in ein Bad, bestehend aus der Lösung eines Quecksilbersalzes in Cyankalium, wäscht ihn dann mit Wasser ab und unterwirft ihn nun erst als Kathode in dem das niederzuschlagende Metall enthaltenden Elektrolyten der Galvanisierung. **(D. R. P. 82 423.)**

Zur Vorbereitung von Aluminium für den galvanischen Prozeß behandelt man den Gegenstand nach **D. R. P. 251 057** zuerst mit einer schwachen Kalilaugelösung, dann mit einer 2proz. Lösung von Salpetersäure und dann in der Lösung eines Schwermetallfluorides (Zinn, Nickel, Silber, Zink), die man erhält, wenn man beispielsweise eine 10proz. Zinnchloridlösung mit einer 10proz. Sodalösung fällt, den gewaschenen Zinniederschlag in Fluorwasserstoffsäure löst und die Lösung mit der 8—9fachen Wassermenge verdünnt. Zweckmäßig ist es, in dieser Lösung noch etwa 5% weinsaures Kali aufzulösen. Der eingetauchte Gegenstand überzieht sich in wenigen Sekunden mit einer dünnen Zinnschicht, die man mit Wasser reinigt, worauf die elektrolytische Weiterbehandlung des Metalles erfolgen kann.

Zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die Herstellung galvanischer Metallüberzüge werden sie nach **D. R. P. 242 142** zunächst in alkalischem Bade entfettet und gespült und dann in einem sog. Bindebad aus 8 l Wasser, 400 g Kupferkaliumcyanid, 50 g Zinkkaliumcyanid, 200 g doppelt schwefligsaurem Natron, je 50 g Salpetersäure und Jodkalium und 2 l einer 40proz. Ätzkalilösung mit einem hauchartigen elektrolytischen Metallniederschlag versehen. Man hängt die Gegenstände etwa 2 Minuten als Kathoden in das Bad ein, elektrolysiert mit etwa $3\frac{1}{2}$ Volt Spannung unter Verwendung kupferner Anoden, spült und geht nun erst in den eigentlichen Elektrolyten, der die Salze des Plattierungsmetalles enthält.

Nach **D. R. P. 237 529** wird Aluminium, da es sich seiner leichten Oxydierbarkeit wegen nicht ohne weiteres mit einem metallischen Überzug versehen läßt, in der Weise für die elektro-

lytische Plattierung vorbereitet, daß man es als Kathode in ein Bad von Pottasche, Natriumphosphat und Glycerin einhängt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit setzt man noch etwas pyrophosphorsaures Alkali zu und galvanisiert dann wie üblich.

Um Aluminium widerstandsfähig gegen organische Säuren zu machen, ihm eine erhöhte Biege- und Druckfestigkeit zu verleihen, außerdem die Flächen so zu reinigen, daß man auf ihnen mit Tinte oder mit Bleistift schreiben, ferner photographieren und lithographieren, Buch- und Öldruck auf ihnen ausführen kann, elektrolysiert man die Platten in einer kochenden wässerigen Lösung von Alaun, Borax und Natronlauge und behandelt dann mit Salpetersäure und schließlich mit Kalkmilch nach. Auf dem so vorbehandelten Aluminium haften die Farben sehr gut und springen auch dann nicht ab, wenn das Aluminium gebogen wird. **(D. R. P. 272 043.)**

Zur elektrolytischen Plattierung von Aluminium verkupfert man die Platten zuerst ebenfalls auf elektrolytischem Wege mittels Kupferanoden und reinem, mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser als Elektrolyt mit einer Stromdichte von 0,0013 Amp./6,45 qcm und 0,5 Volt Spannung. Nach einer halben Stunde wird die Platte in Wasser gebürstet, mit Salzsäure, dann Ätznatron und abermals Wasser gewaschen, worauf man das Verfahren der Verkupferung wiederholt, bis eine gewöhnliche Kupferplatte vorliegt, die wie diese behandelt wird. Ebenso kann man aus einer konzentrierten Natriumsulfidlösung und Antimontrisulfid, das in Stückform um eine Kohlenplatte herumgelegt wird, ferner mit verkupferten Aluminiumplatten als Kathoden bei derselben Stromdichte und der doppelten bis dreifachen Spannung sehr feine Antimonüberzüge auf Aluminiumplatten erzeugen, die sich polieren lassen. **(A. Lodyguine,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1860.)**

455. Elektrolytische Metallisierung.

Über Altes und Neues bei der Galvanisierung des Aluminiums berichtet **F. Regelsberger** in **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 181 u. 213.**

Ein Summenurteil über die verschiedenen Galvanisierungsverfahren des Aluminiums findet sich in **Elektrochem. Zeitschr. 1913, 116.**

Nach **D. R. P. 102 965** soll man den galvanischen Bädern, die zur Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium dienen, zur Erzeugung fest haftender Niederschläge organische Hydroxylverbindungen oder Säuren wie z. B. Hydrochinon, Pyrogallol, Tannin, Weinsäure oder Milchsäure zusetzen. Ohne Zusatz organischer Verbindungen haften galvanische Silber- oder Goldniederschläge auf Aluminium nur, wenn man die Bleche vorher verkupfert; man kann dann im gewöhnlichen Cyanid-Edelmetallbad arbeiten. Zur kalten Versilberung verwendet man z. B. eine Lösung von je 68 Tl. Silbernitrat und Cyankalium, 8 Tl. Brenzcatechin oder Hydrochinon und 900 Tl. Salmiakgeist in 5400 l Wasser, während zum Verkupfern ein 38° warmes Bad von 450 g Kupferchlorid, 540 g Salmiakgeist, 495 g Cyankalium, 68 g gallussaurem Ammonium und 18 l Wasser dienen kann. **(E. P. 22 961, 1898.)**

Zum Versilbern von Aluminium zieht man den Gegenstand nach **D. R. P. 72 773** rasch durch heiße Salpetersäure, dann ev. durch eine Glanzbrenne, wäscht, legt einige Minuten in heiße, 10—15proz. Alkalilauge, bringt den Gegenstand ohne zu spülen in eine Lösung von 5 g Sublimat in 1 l Wasser, spült, geht einige Sekunden nochmals in die heiße Lauge zurück, bringt den Gegenstand schließlich ohne zu spülen in das Cyankaliumsilberbad und galvanisiert anfänglich mit etwa 2 Volt Spannung; der Silberniederschlag haftet sehr fest, läßt sich kratzen und mit dem Blutstein polieren.

Zum elektrolytischen Versilbern von Aluminium bedient man sich nach **D. R. P. 100 786** eines kalten Bades, das gleiche Teile Silbernitrat und Cyankalium neben Ammoniumphosphat enthält. Nach **Zusatz 101 628** ist das für die Versilberung von Aluminium dienende Bad nach Ersatz des Silbersalzes durch die entsprechenden anderen Schwermetallsalze auch für die Verkupferung und Vernickelung verwendbar.

Ein kalt zu verwendendes Silberbad besteht aus einer Lösung von je 68 g Silbernitrat und Cyankalium, 90 g Ammoniak und 3 g Milchzucker in 5,4 l Wasser; ein Kupferbad setzt sich zusammen aus 158 g Kupfervitriol, 45 g Ammoniumsulfat und 12 g Milchzucker in 9 l Wasser. Den Milchzucker kann man mit demselben Erfolg durch Rohrzucker, Maltose oder Raffinose ersetzen. Ein anderer Elektrolyt für Silberplattierung besteht nach **B. Setlik, Chem. Ztg. 1901, 46** aus 20 g Silbernitrat und je 40 g Cyankalium und phosphorsaurem Natrium pro Liter Wasser, ein Nickelbad wird aus 70 g Nickelchlorid und 70 g phosphorsaurem Nickeloxyd in 1 l Wasser hergestellt.

Zum elektrolytischen Vergolden von Aluminium wird der z. B. nach dem Verfahren des **D. R. P. 82 423** dekapierte Gegenstand nach **Neesen, Techn. Rundsch. 1906, 645** zunächst versilbert und sodann in einer Lösung von 60 g phosphorsaurem Natron und 10 g krystallisiertem, schwefligsaurem Natron in 1 l destilliertem Wasser, der man in der Kälte 2 g 98proz. Cyankalium und schließlich eine Lösung von 2 g Goldchlorid in wenig destilliertem Wasser zusetzt, vergoldet. Der Elektrolyt wird bei 70—75° verwendet. Zur kalten oder heißen Goldplattierung eignet sich ferner eine Lösung von 45 g Natriumphosphat, 3 g Natriumsulfit, 3 g Chlorgold, 3 g Salmiakgeist, 1,5 g Cyankalium und 18 g Milchzucker in 5,4 l Wasser.

Nach Angaben der Aluminiumfabrik Neuhausen verwendet man zur galvanischen Aluminiumplattierung mit Kupfer eine Salzlösung, deren saurer Bestandteil Aluminium nicht löst und etwa auftretenden Wasserstoff sofort oxydiert, löst also 100 g Kupfervitriol in 60 ccm konzentrierter Salpetersäure (1,334 spez. Gewicht) und verdünnt auf 1 l. Die zu plattierenden Aluminiumstücke werden vor Einbringung in das Bad mit Schmirgel gerauht, bis zum Auftreten beträchtlicher Gasentwicklung in verdünnte Natronlauge getaucht, mit konzentrierter Salpetersäure abgewaschen und in das ständig zu bewegende Bad gebracht, in dem mit Kupferanoden gearbeitet wird, die etwa dieselbe Oberflächengröße haben, wie der zu verkupfernde Gegenstand. Mit 4 Volt Spannung und 5 cm Elektrodenentfernung erhält man so in 10—20 Minuten einen genügend dicken Niederschlag. Eine Aluminiumspezialsorte, das sog. lötbare Blech, kann auch in einem alkalischen Kupferbade, bestehend aus 17,8 Tl. Ammoniak, 31 Tl. Kupferacetat, 44,5 Tl. Cyankali und 26,5 Tl. Natriumsulfit mit schwachem Strom mit einem sehr festen Niederschlag versehen werden. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 485.)**

Nach **D. R. P. 97 580** u. **E. P. 12 691/97** setzt man den Bädern zum galvanischen Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen vorteilhaft Kohlehydrate zu. Ein bei 60° zu verwendendes Nickelbad setzt sich z. B. zusammen aus 3,4 kg Nickelammoniumsulfat, 1,1 kg Ammoniumsulfat und 135 g Milchzucker in 27 l Wasser.

Zum Vernickeln von Aluminium verwendet man nach **A. Fischer, Chem.-Ztg. 1904, 987** ein Bad von 50 g Nickelvitriol und 30 g Salmiak in 1 l Wasser, elektrolysiert mit 0,1—0,15 Amp. und erhält nach 2—3 Stunden einen starken Nickelniederschlag, der, mit Stearinöl und Wiener Kalk poliert, hochglänzend wird.

Zur Vernickelung des Aluminiums beizt man den Gegenstand zuerst mit siedender Kalilauge, bürstet dann mit Kalkmilch, taucht in eine 0,2proz. Cyankalilösung, dann in eine Lösung von 1 g Eisen in je 500 g Salzsäure und Wasser, wäscht das mit Metallmohr überzogene Metall mit Wasser und vernickelt in einem Bade, das in 1000 g Wasser 50 g Nickelchlorid und 20 g Borsäure enthält, mit 2,5 Volt und 1 Amp. pro qdcm. Der mattgraue, sehr fest haftende Niederschlag läßt sich metallisch polieren. **(J. Canac** und **E. Tassilly,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 7.)**

Zur Erzeugung von salz- und seewasserbeständigen Überzügen auf Aluminiumlegierungen vernickelt man die mit dem Sandstrahlgebläse gereinigten Gegenstände auf galvanischem Wege, bringt auf dieselbe Weise auf diese 0,006 mm starke Nickelschicht eine 0,02 mm starke Kupferschicht auf, schlägt abermals einen 0,005 mm dicken Nickelüberzug nieder und poliert schließlich. Um Aluminium oder seine Legierungen widerstandsfähig gegen siedende 15proz. Natronlauge zu machen, genügt eine 0,04 mm dicke Nickelschicht allein. **(L. Guillet** und **M. Gasnier, Zentralbl. 1920, IV, 180.)**

Um Aluminiumgegenstände zu verzinnen, werden sie vorteilhaft nach **D. R. P. 169 310** zuerst elektrolytisch vernickelt.

456. Kontakt-(Schmelzfluß-)metallisierung. Metallische Schutz- und Zier-(Brünier-)schichten.

Um Aluminium auf nicht galvanischem Wege mit Metallüberzügen zu versehen, taucht man die Gegenstände nach **D. R. P. 72 773** zunächst in eine Flüssigkeit, die wie z. B. Kalilauge, das Metall angreift und bringt die Ware sofort noch feucht in eine Salzlösung desjenigen Metalles das niedergeschlagen werden soll. Über diese Methode und ihre nähere Ausführung sowie über die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Metallüberzüge, besonders die Festigkeit ihres Haftens, siehe **F. Neesen, Zeitschr. f. Elektr. 1894, 87.**

Auch durch bloßes Eintauchen des gut gereinigten Aluminiumgegenstandes in eine 2proz. Natriumthiosulfatlösung, die z. B. 0,8% Gold gelöst in Königswasser enthält, und mit überschüssigem Kalk gefällt wird, lassen sich haltbare Vergoldungen erzielen. **(Tissier, Kosmos 1859, 688.)**

Um Metallniederschläge auf Aluminium zu erzeugen, bedient man sich der Lösung eines völlig wasserfreien Kupfer-, Nickel- oder Zinnsalzes in völlig wasserfreiem Methylalkohol. In dieses Bad bringt man die durch Überziehen mit einem fetthaltigen, metallischen Poliermittel blank gemachten und durch das Fett vor der Oxydation geschützten Aluminiumgegenstände; der Alkohol löst die Fettschicht auf und das Metall schlägt sich nieder **(Chem.-Ztg. Rep. 1910, 48).**

Nach **B. Setlik, Chem.-Ztg. 1904, 46** erhält man glänzende, später galvanisch verstärkbare Kupferüberzüge auf Aluminium durch Einreiben mit einer 5proz. Kupfersulfatlösung oder mit einer Lösung von 1 Tl. krystallisiertem Kupferchlorid in 10 Tl. Spiritus. Zweckmäßig wird der Gegenstand vor der Behandlung in eine Gelbbrenne, bestehend aus 2 Tl. 66gräd. Schwefelsäure und 1 Tl. 36gräd. Salpetersäure, getaucht und schließlich mit einer 5proz. Fluß- oder Salzsäurelösung gewaschen. Das gereinigte Aluminium läßt sich auch durch Kochen mit einer schwach saueren Lösung von milchsaurem Kupfer mit einer Kupferschicht überziehen, die sehr fest haftet und nachträglich galvanisch verstärkt wird. Man erhält die milchsaure Kupferlösung durch Vereinigung der Lösungen von milchsaurem Kalk und Kupfersulfat, Dekantieren vom Gips und Eindampfen auf 36° Bé, um allen schwefelsauren Kalk abzuscheiden. Die wetterbeständigste Aluminiumfärbung wird übrigens durch Schwefelkupfer erzeugt.

Um Aluminium mit Zink, Blei oder Zinn zu überziehen, genügt es nach **E. P. 23 476/92** den Gegenstand in das geschmolzene Metall einzutauchen und den Niederschlag mit Metallbürsten einzureiben.

Zur Herstellung eines Zinnüberzuges auf Aluminium gießt man nach **D. R. P. 134 737** eine leichtflüssige Zinnlegierung auf stark erhitztes Aluminiumblech und verstreicht sie während des Schmelzens mittels eines linealförmigen Werkzeuges. Vgl. **D. R. P. 125 674:** Überziehen von Aluminium mit Metallen mittels der Salze dieser Metalle.

Nach **D. R. P. 265 358** stellt man einen haltbaren Metall-, z. B. Zinnüberzug auf Aluminium in der Weise her, daß man die warmen Platten mit einem Gemenge von geschmolzenem Zinn und Glas- oder Schmirgelpulver mittels eines Filzes einreibt. Auf diese Weise soll eine sehr gute Metallisierung erreicht werden, da das Schleifmaterial die Oberfläche des Metalles aufrauht, wodurch ein besseres Eindringen des geschmolzenen Zinns bewirkt wird.

Zur Verzinnung von Aluminium reinigt man es im geschmolzenen Stearinbad, erhitzt dann in einer nichtkohlenden Flamme und taucht die Stücke in eine Schmelze von 80% Zinn, 10% Zink, 8% Aluminium und 2% Phosphorzinn. **(A. P. 1 339 710.)**

Zum Färben von Aluminium werden die Gegenstände nach **D. R. P. 76 638** zunächst verzinkt und dann in Platin-, Kupfer-, Nickel- oder Antimonlösungen schwarz gefärbt. Zur Herstellung von Zeichnungen kann dabei wie üblich Deckfirnis verwendet werden.

Nach **D. R. P. 100 889** überstreicht man einen Aluminiumgegenstand, um ihn mit einer dunklen Metallschicht zu überziehen, mit einer ammoniakalischen Nickel- oder Kobaltlösung, ev. unter Zusatz von Cyaniden und Schwefelcyanalkaliverbindungen, so daß sich das Aluminium oberflächlich löst und dafür eine entsprechende Menge von Nickel bzw. Kobalt auf dem Aluminiumkörper niedergeschlagen wird. Die Lösung kann auch als Elektrolyt verwendet werden, das Aluminium dient dann als Kathode.

Nach **Techn. Rundsch. 1911, 130** signiert man Aluminium in der Weise, daß man die Schriftzeichen durch einen Kautschukstempel mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorid aufbringt. Letzteres kann zum größten Teil durch Antimonchlorid ersetzt sein; in beiden Fällen erhält man dunkle Schriftzeichen auf hellem Grunde.

Zur Erzeugung eines Schutzüberzuges auf Aluminiumteilen bewirkt man auf der Oberfläche durch Quecksilberchlorid zunächst die Bildung eines stark oxydierenden Aluminiumamalgames, bestreicht dann die Fläche, ohne das Oxydieren zu unterbrechen, mit einem Metallchlorid oder löslichen Chromsalz und erhitzt das Stück bis zur Bildung der gewünschten grau bis grünen oder auch braun bis schwarzen Färbung auf Rotglut. **(Metall u. Erz 1919, 135.)**

Eine Vorschrift zur Herstellung eines gegen Seewasser widerstandsfähigen Aluminiumüberzuges, der aus Metallen und einer Kohleschicht besteht, findet sich in **Zentr.-Bl. f. Hütten- u. Walzwes. 23, 199.**

457. Aluminiumbrünierung: Beiz-, Kohle-, Einbrenn-, Email-, Lackschichten.

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1904, 265** wird Aluminium, um es widerstandsfähiger gegen Salzsäure oder Kochsalzlösung zu machen, als Anode in eine sauere Natriumphosphatlösung getaucht.

Zum Brünieren von Aluminium behandelt man es nach **D. R. P. 86 610** mit Ammoniak oder mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammoniaksalzen. Letztere bewirken die Änderung der Aluminiumfarbe ohne Wasserstoffentwicklung, während 10proz. Ammoniakflüssigkeit auf Aluminium gar nicht einwirkt, verdünntere Lösungen jedoch lebhaft Wasserstoff entwickeln. (Vgl. **Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 1671.**)

Um Aluminium gegen organische Säuren und Witterungseinflüsse widerstandsfähiger zu machen, elektrolysiert man es nach **D. R. P. 272 043** in einer kochenden Lösung von Alaun, Borax und Natronlauge, behandelt dann mit Glycerin oder Salpetersäure oder mit Kalkmilch nach und spült mit Wasser ab. Diese Behandlung des Aluminiums ermöglicht auch seine Verwendung in der Lithographie, Photographie usw.; man kann auf den Flächen auch mit Tinte oder Bleistift schreiben.

Zum Brünieren von Aluminium leitet man zwecks Bildung von Sulfomolybdaten von der Formel $(NH_4)_2MoS_4$ in eine Lösung von 20 g molybdänsaurem Ammonium in 2 l Wasser und 20—25 ccm Ammoniak, bis eine tiefdunkelrote Färbung entsteht, Schwefelwasserstoff ein, und elektrolysiert das in diese Lösung eingebrachte gereinigte Aluminium mit einer Zinkblechanode bei 60°, 3—4 Volt Spannung und 1 Amp./qdm Stromstärke, bis das Blech blauschwarz wird. Dieser Überzug wird beim folgenden Walzen stahlblau und ist wegen seines Gehaltes an Molybdänoxyden und Schwefelmolybdän sehr beständig. **(D. R. P. 324 619.)** — Der erzeugte tiefbraune bis schwarze Überzug hält der mechanischen Bearbeitung des Aluminiums völlig stand und blieb auch nach zweimonatlicher Einlagerung der Stücke in Seewasser unverändert. **(L. v. Grotthuss, Metall u. Erz 17, 39.)**

Um Aluminium gegen Leitungs- und Seewasser beständig zu machen, ohne seine Festigkeitseigenschaften zu verringern, überzieht man es durch 2—4stündiges Eintauchen in eine 90—95° warme Lösung von 25 g Kaliumcarbonat, 25 g Natriumbicarbonat und 10 g Kaliumbichromat in 1 l Wasser mit einer festhaftenden, beständigen, dunkelgrauen Schicht. **(O. Bauer und O. Vogel, Mitteilg. d. Materialprüfungsamtes 33, 146.)**

Zum Überziehen von Aluminiumflächen mit einer Schutz- und Zierschicht bespritzt man das Metall mit dem Gemenge einer ammoniakalischen Nickelsulfatlösung, präzipitierter Kieselsäure und kleiner Mengen von Zink- und Zinnverbindungen und behandelt nach dem Trocknen mit zwei Stoffgruppen, die sich nicht durch Lösungsmittel, sondern nur in der Wärme vereinigen, also einer Lösung von Kautschuk, nitriertem Ricinusöl usw. einerseits und einer Lösung von Nitrocellulose, schwer entflammbarem Celluloid, Fettsäuren und gummiartigen, durch Umwandlung der Milchsäure in Gegenwart von organischen und anorganischen Salzen gebildeten Stoffen andererseits. Man trocknet das so behandelte Metall nunmher in heißer Luft und härtet den Überzug z. B. mit Formaldehyd. Dieser in der Stärke durch einfaches Wiederholen des Vorganges variierbare Überzug ist elastisch, glatt, löst sich vom Metall auch nicht durch mechanische Bearbeitung und ist durchscheinend, so daß Verzierungen, die vorher auf dem Aluminium angebracht wurden, deutlich sichtbar bleibeu. **(D. R. P. 273 498.)**

Zum Verzieren von Aluminiumgegenständen zeichnet oder malt man nach D. R. P. 73 583 auf die glatte Oberfläche mit Lösungen kohlenstoffreicher Körper (Fette, Öle, Harze) in Alkohol oder Benzin und erhitzt die Gegenstände auf dunkle Rotglut. Es entsteht so eine fest mit dem Aluminium verbundene, hell oder dunkel gefärbte Kohlenschicht, die noch nuanciert werden kann, wenn man den kohlenstoffhaltigen Lösungen Metallsalze beisetzt, die sich in der Hitze zersetzen.

Ein billiges Verfahren der Schwarzfärbung von Aluminium gründet sich auf die Reaktion der Bildung von Kobaltultramarin oder Thenardsblau bzw. Rinmanns Grün beim Erhitzen von Tonerde mit Kobaltsalzen bzw. Zinkoxyd auf Rotglut. Man erhitzt die Aluminiumgegenstände, um sie zu entfetten, zunächst auf 300—350° und taucht sie dann in eine 10proz. Lösung von Kobaltoxydulnitrat, der soviel Ammoniak zugesetzt wird, daß der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Man trocknet dann die Ware bei 60—80° und erhitzt sie um 10—20° in der Minute ansteigend, bis bei 250°, je nach der Anzahl der Wiederholungen der Operation, eine stahlblaue bis tiefschwarze Färbung erhalten wird. Zur Erhöhung der mechanischen Widerstandsfähigkeit werden die Gegenstände nachträglich emailliert. Auf ähnliche Weise kann man auch Zink-, Zinn- und Magnesiumgegenstände brünieren. **(D. R. P. 230 982.)** Vgl. **Czochralski, Zeitschr. f. Dampfkess.-Betr. 37, 84.**

Nach **D. R. P. 248 857** behandelt man Aluminium, um es mit einer gegen Seewasser und konzentrierte Säuren oder Alkalien widerstandsfähigen Schicht zu überziehen, nach gründlicher Reinigung mit einer Lösung von Eisen-, Zink- und Ammoniumchlorid und Zinnchlorür, geht dann in eine ammoniakalische kaliumeisentartrat- und calciumtartrathaltige Kupferchloridlösung, bewirkt das Anhaften der gebildeten Oxydationsschicht durch Eintauchen in eine alkoholhaltige Zinkacetatlösung, neutralisiert mit Soda, wäscht in leicht angesäuertem Wasser, erhitzt auf 350°, überstreicht mit einem warmen, oxydierten Gemenge aus einem Mineralöl und einem leicht trocknenden Öl, mit Weich- oder Gummiharz und brennt schließlich bei 350° ein. Nach dem Zusatzpatent behandelt man das Metall zuerst mit Ätzalkalilauge, spült das gebildete Aluminat und die Lauge nicht ab und taucht den Aluminiumgegenstand in eine Lösung, die neben Kaliumeisentartrat, Kupfer-, Eisen-, Zink-, Zinn- und Ammoniumchlorid enthält, worauf man abspült und den Gegenstand glüht. Der metallischen Lösung, in der das Kupferchlorid auch durch Kupfersulfat ersetzt sein kann, setzt man nach einer Ausführungsart des Verfahrens feinst gepulvertes Calciumcarbonat zu und verwendet zum schließlichen Abspülen des metallischen Überzuges Kalkwasser und dann warmes, gewöhnliches Wasser. Wenn das Aluminium chemisch widerstandsfähig sein soll, wird es nach obiger Vorbehandlung in eine Mischung von Ölen und Balsamen eingetaucht und durch folgendes Glühen mit einer Kohleschicht versehen. **(D. R. P. 273 292.)**

Zum Oxydieren, Färben oder Emaillieren von Aluminiumgegenständen behandelt man sie mit Quecksilberverbindungen, oxydiert nach Entfernung der Amalgamschicht die Oberfläche des Aluminiums und behandelt die entstandene Oxydschicht mit Chromverbindungen, die leicht reduzierbare, farbige Niederschläge geben; diese werden durch Glühen fixiert oder mit einem Emailüberzug versehen. **(D. R. P. 163 545.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man solche Metallverbindungen, z. B. Chloride, die das Aluminium oxydieren und zugleich farbige Niederschläge bilden oder vollständig zu Metall reduziert werden, fixiert diese Niederschläge durch Glühen und lackiert, färbt oder versieht mit einem galvanischen Überzug. Zugleich wird bei Ausübung des Verfahrens der Schmelzpunkt des Aluminiums auf 720° erhöht, was bei Verwendung des Metalles zu Geschoßhülsen, Kochgeschirren und Draht von großer Bedeutung ist. **(D. R. P. 182 421 und 186 910.)**

Eine festhaftende Anstrichmasse für Aluminium wird durch einstündiges Erwärmen von 100 Tl. Schellack und 300 Tl. Ammoniak im Wasserbade erhalten. Das durch Beizen gereinigte, mit der Harzlösung überstrichene Aluminium wird dann auf 300° erhitzt, worauf man das Anstreichen und Erhitzen so oft wiederholt, bis ein dunkelfarbiger Überzug entsteht, der seewasserbeständig ist. **(D. R. P. 106 964.)**

Zur Herstellung rostsicherer Überzüge, besonders auf Aluminiumkochgeschirren, überzieht man die Bleche zuerst mit einem einbrennbaren Lack, dann mit einer fett- oder ölhaltigen Schicht und taucht die Gegenstände in heißflüssiges Zinn, wodurch das Eindringen der Fettschicht in die Lackschicht und das Einbrennen der letzteren bewirkt wird. Das Zinn wird nachträglich wieder entfernt, da es nur den nötigen Hitzegrad liefert und im übrigen das Fett an der Verflüchtigung verhindert. **(D. R. P. 301 098.)**

Die Isolierung der schon durch eine Oxyd- oder Salzschicht isolierten Aluminiumdrähte elektrischer Spulen läßt sich dadurch verbessern, daß man die ohne Umspinnung gewickelten fertigen Spulen in ein heißes sog. Emailbad taucht und gleichzeitig einen starken elektrischen Strom durch den Draht schickt, der die feste Vereinigung des Emails mit der Oxydschicht bewirkt. **(D. R. P. 311 677.)**

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen saure und alkalische Flüssigkeiten überzieht man das Metall durch Aufpudern mit Calciumcarbonatpulver, erhitzt dann auf 550° und vereinigt Metall und Schutzschicht durch Hämmern, Walzen oder Pressen. Das Material eignet sich besonders zur Herstellung von Konservendosen. **(D. R. P. 318 141.)**

Zum Dekorieren von Aluminiumgegenständen durch Einbrennen von Schmelzfarben werden die gut gereinigten Aluminiumgegenstände direkt, ohne vorher einen Glasfluß aufzutragen, Schmelzfarben bemalt, die man natürlich auch mittels Stempels, Schablone oder dgl. aufbringen mit kann, worauf man die Gegenstände im Muffelofen bei einer Temperatur von 500—550° brennt. Als Farben benutzt man Lüsterfarben, Glanzgold, Glas- und Emailfarben. **(D. R. P. 280 940.)**

Um Aluminiumgegenstände zur Lackierung vorzubereiten, beizt man die Gegenstände nach **D. R. P. 67 304** in einem 60—70° warmen Bade aus 3 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser und behandelt dann mit einer Mischung von 150 g Antimonchlorür, 100 g Mangannitrat, 20 g geschlemmtem Graphit, 250 g Salzsäure und 1 l 90proz. Spiritus bei 35°. Der Spiritus wird abgebrannt und man lackiert die graue Oberfläche sodann mit einem Lack, der im Liter Spiritus 50 g Sandarak und 100 g Nigrosin enthält, erhitzt im Ofen und reibt mit Leinölfirnis ab. Ähnliche Effekte erzielt man durch Einbrennen von Lacken aus Harzen, Ölen und Kohlenwasserstoffen bei Rotglut.

Zur Aufbringung von Lackfarbenmalerei auf Aluminiumblechen wird nach **Farbe u. Lack 1912, 76** am besten der am wenigsten zum Abspringen neigende Öllack verwendet, den man zur Erzielung besseren Haftens mit Zaponlack vermischt. Zweckmäßig erhöht man die Elastizität des Anstriches noch durch Zusatz von 2—3% Ricinusöl. Die Bleche selbst werden vorher in heißer, 10proz., mit Kochsalz gesättigter Natronlauge zweimal je 15—20 Sekunden gebeizt.

Magnesium.

458. Magnesium. Allgemeines, alte Herstellungsverfahren, Metallreinigung.

Das Magnesium = Mg = 24.32 wurde in metallischer Form zum ersten Male von **Bary** dargestellt; ob **Davy**, der weißglühende Magnesia mit Kalium zersetzte, das Metall in Händen hatte, ist zweifelhaft. **Bunsen** beschrieb die Reindarstellung des Magnesiums in **Lieb. Ann. 1852, 137.** Er zersetzte geschmolzenes Magnesiumchlorid durch den elektrischen Strom; **Mathiessen** ging 1866 vom Carnallit als Rohstoff aus, **Caron** und **Deville** begründete die Industrie der Magnesiumgewinnung.

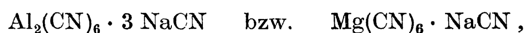
Das silberweiße, hämmerbare Metall vom spez. Gewicht 1,75, der Härte 3, dem Schmelzpunkt unterhalb 800° und dem Siedepunkt bei etwa 1100° gehört zu den weitverbreitetsten Elementen, das in gesteinsbildenden Mineralien (Olivin, 49% MgO: $Mg_2 \cdot Fe_2 \cdot SiO_4$; Serpentin, 43% MgO: $Mg_3 \cdot Si_2O_7 \cdot 2\,H_2O$; Meerschaum; $Mg_2Si_3O_8 \cdot 4\,H_2O$ usw.) oder als akzessorischer Gesteinsbestandteil (Spinell, $MgAl_2O_4$, Periklas usw.), ferner gebirgsbildend vor allem als Dolomit ($Mg \cdot Ca[CO_3]_2$) und Magnesit ($MgCO_3$) auftritt und schließlich in den mitteldeutschen Salzlagerstätten im Carnallit ($MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$) und dessen Zersetzungsprodukten (Kainit, Kiesierit, Schönit usw.) 2,4% der festen Erdrinde und 0,14% der Meere bildet **(Clarke).**

Das Metall ist luftunbeständig, verbrennt an der Luft entzündet, unter außerordentlich starker Lichtentwicklung (1 g Magnesium strahlt beim Verbrennen, nach **Bunsen-Roscoe,** so viel Licht aus wie eine 139 g wiegende Stearinkerze) und ist wegen dieser hohen Verwandschaft zum Sauerstoff befähigt, nahezu alle Metalloxyde und auch Carbonate (Mg brennt in einer Kohlensäureatmosphäre!) zu reduzieren. Magnesium reagiert leicht mit Halogenen und Metalloiden (P, S, As, N, Si, B) und liefert mit Halogenalkylen und -arylen gut gekennzeichnete magnesiumorganische Verbindungen, die besondere Wichtigkeit für die synthetisch-organische Chemie (Grignardsche Reaktion) besitzen. Das Metall tritt in seinen Verbindungen zweiwertig auf. Technisch wichtig sind: das beim Verbrennen des Magnesiums entstehende Oxyd, das beim Fällen von Magnesiumsalzlösungen mit Alkalien erhaltbare Hydroxyd, das Sulfid MgS und Nitrid (letzteres aus Magnesium und Stickstoff bei Rotglut) und unter den Salzen namentlich das Chlorid, das als Doppelsalz mit Kaliumchlorid die Carnallitsalzlager bildet ud das Magnnesiumsulfat (Bittersalz), die Verbindung des Metalles, die erstmalig von **N. Grey** 1695 aus dem Epsomer Mineralwasser dargestellt und beschrieben wurde. Magnesia usta des Handels ist durch Glühen des Magnesiumcarbonates ($MgCO_3$, Magnesit, Bitterspat, Dolomitbestandteil) erhaltenes lockeres Magnesiumoxyd; Magnesia alba das Sodafällprodukt aus Magnesiumchloridlösung, ein kaum einheitlicher Körper von der durchschnittlichen Zusammensetzung $3\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$.

Die Darstellung des Metalles erfolgt fast ausschließlich durch Schmelzflußelektrolyse des Carnallits, örtlich reduziert man wohl noch in Anlehnung an die ursprünglichen Methoden, die zur Auffindung des Metalles führten, ein Gemenge von Magnesium- und Natrium- oder Kalium-

chlorid mit Natrium. Über die Gewinnung des Magnesiums aus Carnallit, Flußspat und Natrium siehe **Reichert, Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 694.** Vgl. **ebd. S. 307** und **Ed. Sonstadt, Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 1512;** vgl. **ebd. 1865, 793.**

Zur Herstellung von Aluminium und Magnesium stellt man zunächst z. B. aus 14 Tl. Aluminium- bzw. der entsprechenden Menge Magnesiumsulfat in 30 l Wasser und 30 Tl. Ferrocyankalium in 52 l Wasser Ferrocyanaluminium bzw. ebenso aus Magnesiumsulfat Ferrocyanmagnesium her und glüht diese Salze mit dem halben Gewicht wasserfreier Soda unter Luftabschluß. Es bildet sich unter Abscheidung von Kohlenstoffeisen und neben Natriumcyanat das Doppelsalz



$$Al_2(CN)_6 \cdot 3\,NaCN \quad \text{bzw.} \quad Mg(CN)_6 \cdot NaCN\,,$$

das geschmolzen abgegossen wird und bei der Reduktion mit dem halben Gewicht Zink Al bezw. Mg in regulinischer Form abscheiden soll, während Cyanzinkcyannatrium als Schlacke in Wasser gelöst bleibt; die Lösung wird mit Eisen erwärmt, so daß sich Zink metallisch abscheidet und wieder eine Lösung von Ferrocyannatrium entsteht. **(D. R. P. 39 915.)**

Zur Gewinnung von Magnesium wurde auch versucht, das Metall elektrolytisch aus einer Lösung von 2 Tl. Magnesiumsulfat und 1 Tl. Ammoniumsulfat in 350 Tl. Wasser niederzuschlagen. **(E. P. 16 651/1884.)**

Magnesium und Magnesiumlegierungen enthalten in gewöhnlichem Reinheitsgrade stets noch Einschlüsse von Chloriden, die in Berührung mit Luftfeuchtigkeit Anlaß zur Bildung von Magnesiumoxyd-Ausblühungen geben. Zur Entfernung dieser von der elektrolytischen Darstellung des Metalles aus Carnallit oder auch von der Reinigung des Metalles (Umschmelzen unter Carnallit) herrührenden Chloride mischt man das geschmolzene Metall mit Gußeisen, Koks, Magnesia oder anderen Stoffen, die, ohne mit dem Metall zu reagieren, geschmolzene Chloride aufzunehmen vermögen. **(D. R. P. 232 581.)**

Oder man leitet Wasserstoff oder ein indifferentes Gas, das man vorher durch Magnesium reinigt, bei Temperaturen, die über dem Verflüchtigungspunkt des Chlorides liegen, durch oder über das geschmolzene Metall. Nach dem weiteren Patent verschmilzt man das Metall zu demselben Zweck mit Alkalichloriden, die höher schmelzen als das Magnesium oder die Legierung, kühlt dann unter die Erstarrungstemperatur des Chlorides ab, trennt das Metall von dem erstarrten Chlorid und entfernt die letzten Chloridreste durch einige Zeit währendes Schmelzen des Metalles unter Luftabschluß. Man vermeidet so die wegen des bei 2200° liegenden Siedepunktes des Magnesiums sich ergebenden Schwierigkeiten seiner Destillation. **(D. R. P. 237 774 und 237 791.)** Nach dem Zusatzpatent kann man die Dauer des Reinigungsprozesses und die Temperatur wesentlich herabsetzen, wenn man statt der trockenen feuchte Gase durch die Schmelze leitet. **(D. R. P. 241 007.)**

Zur Herstellung von metallischem Magnesium destilliert man das Metall aus einem stark erhitzten brikettierten Gemenge einer Magnesiumverbindung mit Aluminiummehl im Vakuum ab. **(A. P. 1 379 886.)**

459. Elektrochemische Magnesiumgewinnung. — Magnesiumlegierungen.

Über Forschungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrometallurgie des Magnesiums berichtet **F. Peters** in **Glückauf 52, 141.**

Durch Elektrolysierung von geschmolzenem Magnesiumchlorid in Gegenwart von Kaliumchlorid, besonders in einem Kohlen- oder Graphittiegel, jedoch bei Abwesenheit von Magnesiumoxyd, und zweckmäßig unter Zusatz von etwas Fluorcalcium kann man, allerdings nur mit einer Stromausbeute bis zu 60% und überdies auf kostspieligem Wege metallisches Magnesium gewinnen; die Elektrolysierung von Magnesiumfluorid ergibt kein Metall. Aus Chloridbädern lassen sich durch Elektrolyse auch Legierungen von Magnesium mit Aluminium oder Kupfer herstellen, doch bietet diese Methode in Hinblick auf die geringere Stromausbeute keinen Vorteil vor der Darstellung des reinen Metalles. **(S. A. Tucker** und **F. L. Jouard,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1914.)**

Ein Verfahren der elektrolytischen Herstellung von Magnesium aus geschmolzenem Magnesiumchlorid oder Carnallit ist in **D. R. P. 26 962** beschrieben.

Vgl.: Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von metallischem Magnesium, Calcium oder Aluminium aus den Rohprodukten wie Tonerde, Magnesiumcarbonat oder -oxyd, Dolomit, Calciumcarbonat oder -oxyd unter Zusatz von Magnesiumchlorid, Carnallit oder Kryolith als Flußmittel auf elektrolytischem Wege nach **D. R. P. 163 412.**

Ein elektrolytisches Metallgewinnungsverfahren aus Metallhalogeniden ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Schmelzfluß während des Absaugens der sich entwickelnden Gase mit Asbest abdeckt, wodurch eine ruhige Schmelzung der Masse gewährleistet wird. Als Beispiel ist die Gewinnung von Magnesium aus Carnallit beschrieben. **(D. R. P. 110 403.)**

Um natürlichen Carnallit für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor nutzbar zu machen, bringt man die Carnallitrohschmelze durch Zusatz von Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid bzw. Kochsalz auf die Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot KCl \cdot NaCl$ und erhält

diese Schmelze während der Elektrolyse durch Ersatz des zersetzten Magnesiumchlorids auf dieser Zusammensetzung. **(D. R. P. 115 015.)**

Zur Herstellung des Doppelsalzes $MgCl_2 \cdot KCl \cdot NaCl$, das sich zur elektrolytischen Herstellung des Magnesiummetalls eignet, filtriert man die Lösung der Salzschlacke, die bei der Carnallitelektrolyse (zwecks Gewinnung von Magnesium) resultiert und die neben Verunreinigungen 60% Kaliumchlorid, 30% Kochsalz und 10% Magnesiumchlorid enthält, konzentriert und mischt 1 Vol.-Tl. dieser reinen konzentrierten Lauge mit 2—3 Vol.-Tl. konzentrierter Kaliendlauge, die aus denselben Bestandteilen, wie die erste Lösung besteht, jedoch überdies noch Magnesiumsulfat enthält. Dampft man diese Mischung auf das spez. Gewicht 1,32 ein, so krystallisiert das Doppelsalz von Magnesium- und Kaliumchlorid mit 6 aq neben Kochsalz aus, und dieses Gemenge gibt dann geschmolzen jenes Doppelsalz. Die Endlauge wird zweckmäßig vor ihrer Beimischung durch Zusatz eines Blei- oder Bariumsalzes vom Magnesiumsulfat befreit. **(D. R. P. 328 413.)**

Nach **Norw. P. 34 247** elektrolysiert man bei der Herstellung von metallischem Magnesium geschmolzenes Magnesiumchlorid, dem man Magnesiumoxyd oder -carbonat zusetzt.

Vgl. auch das Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium, Magnesium oder anderen schwerer schmelzenden Leichtmetallen unter Anwendung eines spezifisch schweren Elektrolyten und einer untergetauchten Kathode, wobei in besonderer Vorrichtung der obere Teil des Bades so kühl gehalten wird, daß die aufsteigenden Metallteilchen an die Oberfläche steigend sich warm vereinigen und dort zu einer geschlossenen Massen erstarren. **(D. R. P. 214 963.)**

Um unabhängig von den Temperaturverhältnissen bei der elektrolytischen Gewinnung von Magnesium aus geschmolzenem Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid die Abscheidung des Magnesiums nicht auf dem Boden des Gefäßes zu erzielen, sondern es schwimmend zu machen, um das Metall von der Oberfläche des Bades abheben zu können, verwendet man einen schwereren Elektrolyten und setzt zu diesem Zwecke z. B. dem Gemenge von 5 Tl. Magnesiumchlorid und 5 Tl. Kaliumchlorid 3,5 Tl. Bariumchlorid zu. **(A. P. 931 392.)**

Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Magnesium aus Elektrolyten, die spezifisch schwerer sind als das geschmolzene Metall, ist in **D. R. P. 302 024** beschrieben.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Magnesium setzt man der gewöhnlichen Magnesiumchloridschmelze so viel Magnesiumsulfid zu, daß das freiwerdende Chlor im Sinne der Gleichungen



$$MgCl_2 + 2\,MgS = 3\,Mg + S_2Cl_2 \quad \text{oder} \quad MgCl_2 + 3\,MgS = 4\,Mg + S_2Cl_2 + S$$

beim Arbeiten im geschlossenen Gefäß mit 8—10 Volt Spannung (Graphit- oder Graphit-Eisenelektroden) und unter Durchleitung eines inerten Gases mit dem freigewordenen Schwefel Chlorschwefel ergibt. **(D. R. P. 323 260.)**

Zur Herstellung von Magnesium oder Magnesiumlegierungen elektrolysiert man wie üblich wasserfreies Magnesiumchlorid und bringt das entstehende Chlor gleichzeitig zur Einwirkung auf Magnesiumoxyd, so daß Magnesiumchlorat und Magnesiumchlorid entstehen; jenes wird als wertvolles Nebenprodukt vom letzteren getrennt, das dann entwässert und wieder elektrolysiert wird. **(Norw. P. 32 549.)**

Zur Aufarbeitung des bei der Salzgewinnung aus Seewasser hinterbleibenden Magnesiumchloridrückstandes erhitzt man ihn unter Zusatz von Salmiak und Kochsalz, die als wasserentziehende Mittel wirken, im Drehrohrofen unter Durchleiten von Luft auf 200°, entfernt aus dem entwässerten Material das Ammoniumchlorid durch Erhitzen, elektrolysiert die Masse und erhält so aus etwa 11 t Salzrückstand 1 t Magnesiummetall, 1,64 t Salz und 1,11 t Salmiak. (Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 184.)**

Zum Legieren von Magnesium in beliebigen Mengenverhältnissen mit höherschmelzenden Metallen und Metallegierungen schmilzt man das Magnesium mit Alkali- oder Magnesiumchlorid unter Zusatz von etwas Fluorcalcium als Flußmittel und taucht in die blank schwimmende Schmelze das vorgewärmte Gold, Silber, Kupfer oder Nickel ein bzw. gießt Quecksilber direkt zu. Schon bei dieser niederen Temperatur, die 500—1000° unter dem Schmelzpunkt der Legierungsmetalle liegt, tritt glatte Legierung ein, auch mit schwerschmelzbaren Metallen, die am besten als Metallpulver zugegeben werden. **(D. R. P. 122 312.)**

Das durch Erhitzen von Quecksilber mit Magnesiumpulver erhaltbare Magnesiumamalgam eignet sich besonders zur Ausführung von Reduktionen in neutraler Lösung.

Ein für Luftschiffzwecke empfohlenes Metall (Korkmetall) besteht aus 99,3% Magnesium, 0,04% Aluminium, 0,48% Zink, 0,21% Natrium und Spuren von Eisen. (Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 520.)**

Nach **A. P. 982 022** verschmilzt man zur Herstellung eines Leichtmetalles 96—99% Magnesium mit 4—1% Zink. Vgl. **A. P. 979 393** und **979 394**: Leichte, harte Legierungen mit Zink oder Zinn und Titan ferner **A. P. 965 485**: 92% Magnesium und 8% Aluminium.

Über die unter dem Namen Elektronleichtmetall in den Handel kommende silberweiße Magnesiumlegierung mit dem spez. Gewicht 1,8, die bei 620° schmilzt und auch bei hoher Erhitzung nur in ganz dünnen Querschnitten brennbar ist, dabei im Gegensatz zu Aluminium Beständigkeit gegen Laugen zeigt, allerdings von verdünnten Säuren und bei längerer Berührung auch von Wasser angegriffen wird, infolge ihrer guten Bearbeitbarkeit jedoch während des Krieges als Aluminiumersatz diente, siehe **Prometheus 1916, 26.**

Über die Anforderungen, die man an den Formsand und Kernsand für den Elektronmetallguß stellt, wie auch allgemein über das Gießen dieser mit jenem Sammelnamen bezeichneten Magnesiumlegierungen, die neben mehr als 80% Magnesium Zink und andere Metalle enthalten, siehe die Ausführungen von **F. Thomas** in **Stahl u. Eisen 40, 290.**

Einzelheiten über Herstellung, Eigenschaften und Verwendbarkeit des Elektronmetalles bringt **E. Weinwurm** in **Chem.-Ztg. 1921, 579.**

Bei Herstellung von Legierungen aus Kupfer, Zinn, Antimon und Magnesium ersetzt man zur Erzielung besonderer Eigenschaften (Härte usw.) etwa 33% des Kupfergehaltes durch Mangankupfer, und schmilzt mit Pottasche als Reinigungsmittel. Die Legierung eignet sich besonders (gegossen oder gewalzt) zur Anfertigung von Kochgeschirren. **(D. R. P. 314 999.)**

Besondere Eigenschaften erhalten magnesiumreiche Legierungen, wenn man sie bei 260—370° schmiedet oder ähnlicherweise mechanisch bearbeitet. **(A. P. 1 374 968.)**

50% Magnesium enthaltende Magnesium-Bleilegierungen bilden in feuchter Luft schnell ein pechschwarzes, aus Hydraten des Magnesiumoxydes und Bleisuperoxydes bestehendes Pulver und eignen sich zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft, ferner durch Kochen mit Wasser zur Gewinnung von Wasserstoff, weiter zur Herstellung von Bleiglätte, Mennige, Bleisuperoxyd und Bleiweiß, auch zur Ausfällung des Goldes aus Cyanidlösungen und schließlich in der Pyrotechnik als Ersatz des Magnesiums, zu welchem Zweck allerdings die Magnesium-Zinklegierungen wegen ihrer langsameren Oxydierbarkeit noch geeigneter sind. Man erhält die Magnesiumbleilegierungen durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei 700—800° oder weitaus ökonomischer durch Elektrolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid mit einer Kathode aus geschmolzenem Blei und Graphit- oder Kohleanoden. **(E. A. Ashcroft, Zentralbl. 1920, IV, 290.)**

460. Magnesiumoxyd, Magnesiahydratisierung, Magnesiumhydroxyd.

Über die Eigenschaften des im elektrischen Bogenofen geschmolzenen, reinweißen, porzellanähnlichen harten und gut polierbaren geschmolzenen Magnesiumoxyds (Härtegrad, spez. Gewicht, Schmelzpunkt, elektrische Leitfähigkeit, Ausdehnungskoeffizient und chemische Widerstandsfähigkeit) siehe **H. M. Goodwin** und **R. D. Mailey**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 2029.**

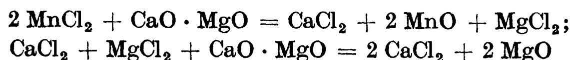
Nach **E. P. 4253/1879** zersetzt man Dolomit mit Mangan- oder Ammoniumchloridlaugen und fällt aus der Magnesium-Calciumchloridlösung die Magnesia durch gebrannten Dolomit.

Zur Herstellung von Magnesiumverbindungen dampft man Dolomit und Salpetersäure zur Trockne, entwässert die Masse bei 190°, zersetzt sie bei 340° und erhält so Magnesiumoxyd und nitrose Gase neben unzersetztem Calciumnitrat, das durch Auslaugen mit Wasser entfernt werden kann. Unter geringerem Druck lassen sich die Temperaturen herabsetzen. **(Norw. P. 32 371.)**

Nach **D. R. P. 8777** befreit man Kaliendlaugen mittels Kalkmilch vom Eisen, zersetzt dann das Magnesiumsulfat durch Zusatz von Calciumchlorid und fällt aus der Magnesiumchloridlauge durch Kalkmilch die Magnesia.

Zur Gewinnung reiner Magnesia fällt man Magnesiumsalzlösungen mit reinem Kalk, trocknet das ausgefällte reine Magnesiumoxydhydrat, glüht es, formt es mit Wasser gemischt zu Ziegeln und trocknet diese, um sie schließlich weitere 12 Stunden hoher Glut auszusetzen. **(D. R. P. 11 321.)**

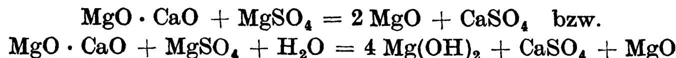
Vgl. auch die Aufarbeitung von gebranntem Dolomit auf Magnesia mit Manganchloridlaugen



$$2\,MnCl_2 + CaO \cdot MgO = CaCl_2 + 2\,MnO + MgCl_2;$$
$$CaCl_2 + MgCl_2 + CaO \cdot MgO = 2\,CaCl_2 + 2\,MgO$$

bzw. mit Zucker- oder Melasselösung nach **D. R. P. 11 456, 15 342** und **14 936.**

Zur Herstellung von Magnesia leitet man die von Sulfaten befreite Magnesiumsalzlösung über kleinstückigen, gelöschten Kalk und erhält dadurch die Magnesia nicht in gallertiger Form wie bei Anwendung von Kalkmilch. Nach einem anderen Verfahren setzt man entsprechend der Gleichung



$$MgO \cdot CaO + MgSO_4 = 2\,MgO + CaSO_4 \quad \text{bzw.}$$
$$MgO \cdot CaO + MgSO_4 + H_2O = 4\,Mg(OH)_2 + CaSO_4 + MgO$$

gebrannten Dolomit mit Magnesiumsulfat um und schleudert den Gips von dem leichteren Magnesiumhydrat ab. **(D. R. P. 18 976** und **16 575.)**

Weitere ältere Verfahren zur Herstellung von Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumcarbonat sind in **D. R. P. 18 722** und **20 277,** ferner in **E. P. 728, 1720, 1896, 4397** und **3844,** letztere sämtlich von **1881,** beschrieben.

Zur Herstellung eines für Kunststeine und keramische Zwecke geeigneten Magnesiumoxyds erhitzt und brennt man das aus Kaliendlaugen mit Ammoniumcarbonat durch Umsetzung erhaltene Ammoniummagnesiumcarbonat und erhält so gleichzeitig aus der Mutterlauge beständige Ammoniumsalze, wodurch das Verfahren wirtschaftlich gestaltet wird. **(D. R. P. 303 870.)**

Bei der Gewinnung von Magnesia und magnesiahaltigen Produkten (in den Patenten werden diese fälschlich als Kunst„magnesit" bezeichnet) für die Herstellung von Steinholz, Zement

Farberden oder Kunststein bewirkt man die Umsetzung der Magnesiumchloridlauge mit Calciumoxyd und Magnesiumoxyd nach einer Anzahl vorliegender Patente unter Anwendung von 1—3 Atm. Druck, evtl. bei gleichzeitiger Wärmezufuhr, um so sämtliche Calciumhydroxydreste zur Umsetzung zu bringen und die Abscheidung der Magnesia bzw. des Magnesiumhydroxyds aus den Salzlösungen zu beschleunigen. Die erforderliche Verdünnung der ursprünglichen Masse wird statt mit Wasser mit Calciumchlorid oder auch noch Magnesiumchlorid enthaltenden Abfallaugen vollzogen. Man erhält die Lösungen, wenn man die Umsetzung unter Verwendung eines Überschusses von Magnesiumlauge zu dem Zwecke bewirkt, um den Schlamm möglichst frei von Calciumoxyd zu erhalten, was für die Gewinnung von Farberden von Wichtigkeit ist. Man rührt hierbei das Gemenge zu einem dünnen Brei an und erhitzt bis zu dessen Versteifung, worauf man die Masse von der Lauge befreit, trocknet und vorsichtig brennt. Die mit diesem Produkt erhaltenen Steinholz- oder Zementprodukte zeigen bessere Bindung als die durch einfache Umsetzung der verdünnten Gemische gewonnenen Erzeugnisse. Schließlich kann man in der Weise arbeiten, daß man gebrannten Dolomitmarmor oder ein Calcium-Magnesiumoxydgemisch nur teilweise mit Wasser ablöscht und dann die Magnesiumchloridlauge mit diesem Gemenge nach seiner Sichtung oder Siebung zur Entfernung der gröberen Teile so umsetzt, daß ein Magnesiumoxydschlamm entsteht, der komplexe Magnesiumverbindungen enthält, worauf man die Lauge entfernt, den Schlamm trocknet und vorsichtig brennt. **(D. R. P. 305 446—449.)**

Die Hydratisierung von Magnesia mit Wasserdampf oder Wasser bei 140—150°, entsprechend einem Druck von 3,5—5 Atm. zur Abkürzung der Bildungszeit des Magnesiahydrates, ist schon in **D. R. P. 53 574** beschrieben.

Um die Bindungsfähigkeit der Magnesia zu erhöhen, befeuchtet man langsam hydratisierendes Magnesiumoxyd nach **D. R. P. 59 264** mit Wasser, läßt die Masse längere Zeit liegen, bis sie hart geworden und in Magnesiahydrat verwandelt ist und verglüht nunmehr bei 600° zu Magnesia.

Zur Belebung bindungsträger Magnesia behandelt man sie in gargebranntem und glühendem Zustande mit einzublasendem Wasserdampf oder eingespritztem Wasser unter gleichzeitigem oder nachträglicher Zufuhr fremder Wärme. **(D. R. P. 290 799.)**

Da die kaustisch gebrannte Magnesia das Maximum ihrer Aktivität unmittelbar nach dem Austreiben der Kohlensäure besitzt und dann an Aktivität verliert, weil die höhere Temperatur, die bereits kaustisch fixierte Magnesia ungünstig verändert, hält man die Brenntemperatur des krystallinischen Magnesits etwas über der unteren Grenze für das Kaustischbrennen und reichert den Wasserdampfgehalt der Brennatmosphäre künstlich über jenes Maß hinaus an, das beim Verbrennen von Kohle und Generatorgas erreicht wird. **(D. R. P. 291 686.)**

Man kann ferner in der Weise arbeiten, daß man Magnesiumsulfat als feinkörniges Pulver im Drehrohrofen nach dem Gegenstromprinzip mit den theoretisch nötigen Schwefelwasserstoffmengen in Berührung bringt und erhält so je nach den Mengen Schwefeldioxyd oder Schwefel und leicht hydratisierbare und carbonisierbare Magnesia. **(D. R. P. 307 752.)**

Zur Herstellung von reinem Magnesiumhydroxyd fällt man aus den Magnesiumchloridablaugen der Carnallitverarbeitung mit Erdalkalisulfid oder -hydrosulfid zuerst die Schwefelsäure aus und dann aus der klaren Lösung mit Erdalkalihydrosulfid das Magnesiumhydroxyd. In beiden Prozessen gewinnt man weiter auf Schwefel- bzw. Schwefelsäure verarbeitbaren Schwefelwasserstoff. **(D. R. P. 304 682.)**

Zur Gewinnung von reinem Magnesiumhydroxyd bei der Zersetzung der Erdalkalisulfide und -hydrosulfide durch Kaliendlaugen läßt man die Rohmaterialien zur Ausscheidung der Verunreinigungen zuerst in der Kälte aufeinander einwirken, filtriert und erhitzt dann zur Ausscheidung des Magnesiumhydroxydes zum Sieden:



$$2\,CaS + 2\,MgCl_2 + 2\,H_2O = CaCl_2 + Ca(SH)_2 + MgCl_2 + Mg(OH)_2$$

oder:

$$2\,CaS + 2\,MgCl_2 + 2\,H_2O = 2\,CaCl_2 + Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2\,.$$

Man gewinnt so ohne wesentliche Schwefelwasserstoffentwicklung die Hälfte der Verbindung in reiner Form, die gesamte Menge des Hydroxyds dann, wenn man aus dem in Wasser suspendierten Schwefelcalcium mit Schwefelwasserstoff zunächst eine Sulfhydratlösung bereitet, und dann nach Zusatz der Magnesiumchloridlauge, wie beschrieben, weiter arbeitet. Am einfachsten leitet man Schwefelwasserstoff in das gerührte Gemenge der Lauge mit dem Schwefelcalcium ein. **(D. R. P. 313 943.)**

Zur Aufarbeitung von Magnesiumchloridlaugen reichert man sie mit Magnesiumoxyd oder dessen Hydrat an, fällt einen Teil des Magnesiumgehaltes der Laugen unterhalb 50° mit Ammoniumcarbonat als basisches Carbonat aus und gewinnt aus der Mutterlauge den Magnesiumrest als Magnesiahydrat unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumchloridlösung bei der Wiedergewinnung des Ammoniaks und der Kohlensäure aus der Lauge. Eine andere Ausführungsform ist in der Schrift beschrieben. **(D. R. P. 332 153.)**

461. Magnesiumoxydgewinnung neben Salzsäure (Chlor) oder Magnesiumbisulfit.

Nach **D. R. P. 11 540** und **11 746** wurde die Magnesiumchloridlauge eingedampft, der Rückstand mit überhitztem Wasserdampf geglüht und nach Entfernung der Salzsäure die rückbleibende Magnesia mit Ton und Eisenstein zu Ziegeln geformt und geglüht.

Über die Gewinnung von Salzsäure und Magnesia aus Magnesiumchloridlauge, die man auf 50° Bé eingedampft, im Gemisch mit 4—10% Magnesit im Luftstrom auf Rotglut erhitzt, siehe **D. R. P. 19 259.**

Die Herstellung von Magnesia durch Glühen von Magnesiumchlorid in einem Flammofen mit geneigter Sole wurde erstmalig in **D. R. P. 36 673** vorgeschlagen.

Um völlige Spaltung der Magnesiumchloridlauge zu erzielen, bringt man sie nach einem anderen Vorschlage mit groben nur wenig feuchten Sägespänen gemischt auf dunkle Rotglut, also relativ niedrige Temperatur und erhält so, wenn die Magnesiakohle nicht mehr als 40% Magnesiumoxyd enthält, die gesamte Salzsäure. Die zurückbleibende Magnesiakohle soll zur Wasserreinigung verwendet werden. **(D. R. P. 39 566.)**

Zur Gewinnung von Magnesia und Chlorwasserstoffsäure oder Chlor erhitzt man ein Gemenge äquivalenter Teile, also 95 Tl. Magnesiumchlorid und 111 Tl. Calciumchlorid mit der den Konzentrationsgrad der Salzsäure bestimmenden Wassermenge zum Schmelzen, fängt die bei hoher Temperatur abgespaltene Salzsäure auf und laugt den Rückstand zur Gewinnung der Magnesia und zur Entfernung des Calciumchlorids mit Wasser aus. Man soll so eine 40proz. Salzsäure bzw. bei Zusatz von Manganoxyd Chlor erhalten. **(D. R. P. 41 351.)**

Nach einem anderen Verfahren pulverisiert man die gebrannten Rückstände, statt ihnen direkt das basische Magnesiumsulfat bzw. die Magnesia-Calciumchloridmischung mit Wasser zu entziehen, dampft sie mit Kaliendlauge zum Teig ein und calciniert die Masse, so daß man einen mit Wasser auslaugbaren magnesiareicheren Rückstand und bei der weiteren Verarbeitung mehr als 90% des gebundenen Chlors als Salzsäure erhält. **(D. R. P. 50 155.)** Vgl. hierzu **D. R. P. 17 058** und **41 351.**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure und Magnesia aus unreinem Magnesiumoxychloridhydrat ist dadurch gekennzeichnet, daß man das letztere für sich allein rasch auf 700° erhitzt, um vorzugsweise Salzsäure abzuspalten, und dann erst die zur Zersetzung der letzten Reste von Magnesiumchlorid erforderliche Menge Wasserdampf zuführt. **(D. R. P. 203 080.)**

Zur Herstellung von Chlor und Magnesia leitet man Luft bei hoher Temperatur über Magnesiumchlorid oder -oxychlorid, die man in staubfeinem Zustand der Zersetzung unterwirft. **(D. R. P. Anm. D. 19 269, Kl. 12 i.)**

Zur Darstellung von Salzsäure und Oxyden des Magnesiums bzw. Calciums aus den zugehörigen Chloriden, Chloridhydraten bzw. Oxydchloriden, verbläst man sie im Gemenge mit festem Brennstoff unter Zuhilfenahme brennbarer Gase oder Flüssigkeiten evtl. im heißen Luft- oder Feuerungsabgasstrom unter Zuleitung von Wasser bzw. Wasserdampf. **(D. R. P. Anm. F. 35 265, Kl. 12 i.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Magnesiumoxyd und Salzsäure aus der Endlauge der Kalifabriken ist dadurch gekennzeichnet, daß die oxydischen Magnesiumverbindungen, die bei der mit oder ohne Diaphragma vorgenommenen Elektrolyse der vorher evtl. zur Entfernung von überschüssigem Alkalichlorid zum Teil eingedampften Endlauge an der Kathode nach mehr oder weniger langem Verweilen im Elektrolyten entstehen zusammen mit dem ihnen noch anhaftenden Elektrolyten stark erhitzt werden. Dieses Verfahren hat, gegenüber dem einzigen sonst wertvollen Leopoldshaller Verfahren des Glühens des Sechsersalz-Endlaugensirups mit Magnesiumoxyd im Schachtofen unter Zuführung von Wasserdampf den Vorzug, daß die Endlauge nicht bis zur Stufe $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ eingedampft zu werden braucht, und daß der Kreislauf fortfällt, den 40% des gewonnenen Magnesiumoxyds beschreiben müssen, um die eingedampfte Endlauge in eine zum Glühen geeignete feste Form zu bringen. **(D. R. P. 275 617.)**

Zur ununterbrochenen Herstellung von Magnesia neben Salzsäure nach der Gleichung



$$MgO \cdot MgCl_2 + H_2O = 2\,HCl + 2\,MgO$$

schickt man ein unschmelzbares Gemenge von Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxychlorid (das wegen seines Gehaltes an Magnesia nicht schmilzt) mit Magnesia durch einen direkt geheizten, mit geeigneter Auskleidung versehenen Drehrohrofen. **(D. R. P. 278 106.)**

Die Ausführung dieses Hepkeschen Verfahrens zur Gewinnung von Magnesia und Salzsäure aus Kaliendlauge gestaltet sich in der Praxis in der Weise, daß man 520 Tl. Kaliendlauge mit einem Gehalt von 156 Tl. Magnesiumchlorid auf 387 Tl. Lauge eindampft, 58 Tl. 80proz. rohe Magnesia zugibt und die so erhaltenen 450 Tl. Oxychlorid im sich drehenden Trommelofen bei 600° zersetzt, wobei man 140 Tl. 80proz. gebrannte Magnesia und 300 Tl. 20proz. Salzsäure erhält. Die Salzsäuregase werden nach ihrer Reinigung in einer Flugstaubkammer in Quarzrohrleitungen gekühlt und dann kondensiert, während die Magnesia durch eine Transportschnecke abgeführt wird. Die so in großen Mengen gewonnene Salzsäure kann für viele Zwecke, besonders zur Phosphataufschließung, die Schwefelsäure ersetzen. **(S. Barth, Kali 10, 257;** vgl. **C. L. Reimer, ebd. 9, 809.)**

Zur Darstellung von Salzsäure und Magnesia erhitzt man ein geformtes und getrocknetes Gemenge von Magnesiumchlorid oder -oxychlorid mit 2—5% Magnesiumsulfat in wässeriger Lösung und erhält so auch mit diesen geringen Sulfatmengen höhere Ausbeute an Salzsäure und verhindert den Zerfall der gebildeten Magnesia zu einem stäubenden Pulver. **(D. R. P. 304 342.)**

Die Erzeugung von Magnesiumbisulfitlauge neben Magnesiumoxyd durch Reduktion von Magnesiumsulfat mit Kohle ist in **D. R. P. 302 472** beschrieben.

462. Magnesiumcarbonat (Magnesit).

Deutschl. Magnesiumcarborat (künstl.) $^1/_2$ 1914 E.: 174; A.: 5900 dz.

Über die Darstellung von kohlensaurer Magnesia aus Dolomit, siehe **Dingl. Journ. 209, 467.** — S. a. **[554].**

Das Pattinsonsche Verfahren der Herstellung von Magnesia, beruhend auf der Bildung von Magnesiumbicarbonat und Calciumcarbonat bei der Behandlung von schwach geglühtem Dolomit mit Kohlensäure unter Druck bei Gegenwart von Wasser, beschreibt **H. Beckurts** ausführlich in **Arch. d. Pharm. 218, 429** und **219, 13.**

Nach einer Abänderung dieses Pattinsonprozesses setzt man der wässerigen Emulsion von gebranntem Dolomit oder Magnesit, die man unter Druck der Wirkung von Kohlensäure unterwirft, tierische oder pflanzliche Kohle, auch Paraffin oder kohlenwasserstoffhaltige Öle oder Mittel zu, die die Kohlensäure zurückhalten, wodurch die Ausbeute an Magnesiumcarbonat wesentlich erhöht wird. **(D. R. P. 142 558.)**

Zur Herstellung von Magnesiumcarbonat behandelt man natürlichen Magnesit, und zwar besonders die amorphen oder dichten, nichtkrystallinischen Magnesitarten, die aus kleinsten durch ein Bindemittel verbundenen Teilchen bestehen, mit so viel Mineralsäure, daß der Stein eben zum Zerfall gebracht wird, und trocknet oder glüht dann die erhaltene Paste in üblicher Weise. **(D. R. P. 226 221.)**

Ein sehr lockeres Calcium-Magnesiumcarbonat, von dem 10 g 40—50 ccm Raum einnehmen, erhält man durch Behandlung gebrannter dolomitischer Kalke in wässeriger Suspension mit Kohlensäure unter Druck und folgende Zersetzung durch Erhitzen. **(D. R. P. 267 543.)**

Zur Gewinnung von Magnesiumcarbonat aus Calcium und Magnesium enthaltenden Mineralien glüht man die Magnesite oder Dolomite mit oder ohne Zusatz von Kalk und Kalkstein, laugt das erhaltene Magnesiumoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniumcarbonat aus, scheidet aus der Lösung das Magnesiumcarbonat durch Erhitzen aus und erhält überdies neben chemisch reiner Kohlensäure, die beim Glühen des Magnesiumcarbonats entweicht, das nach der Aufschließung zurückgebliebene Kalksilicat (Aluminat) als wertvollen Rohstoff für die Zement-, Glas-, Glasur- und Porzellanerzeugung. **(D. R. P. 280 084.)**

Zur Herstellung von Magnesiumcarbonat mischt man gebrannte oder ungebrannte, kalkhaltige Magnesiumcarbonate und -silicate mit Soda oder Natriumbicarbonat, trägt das Gemenge in mit Kohlensäure gesättigtes Wasser ein, erhitzt auf 60—70°, so daß sich das Calciumbicarbonat zersetzt und als unlösliches Calciumcarbonat ausfällt, und filtriert von der bei dieser Temperatur beständigen Magnesium-Alkalicarbonatlösung. Diese wird dann durch Erhitzen auf 100° in lösliche Soda und Magnesiumcarbonat, das abfiltriert wird, zerlegt. Die Soda tritt demnach entsprechend den Gleichungen

$$CaH_2(CO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaHCO_3 \text{ und } 2\,NaHCO_3 + 2\,MgCO_3 = 2\,MgCO_3 + NaHCO_3$$

auch als Katalysator auf, der die Absorption und das Vermitteln bzw. Überleiten der Kohlensäure sehr befördert, wodurch die Bildung der Magnesialösung bzw. das Ausziehen des Magnesiums aus dem Rohstoff beschleunigt wird. **(D. R. P. 280 738.)**



Durch Erhitzen von Ammonium-Magnesiumcarbonat auf 60—70° kann man Magnesiumcarbonat in sehr lockerer Form gewinnen. **(D. R. P. 65 852.)**

Auch durch Behandlung von gebrannter Magnesia mit Natriumbicarbonat und etwas Wasser kann man voluminöses Magnesiumcarbonat herstellen. Die ganze Masse erstarrt zu einem teigigen Gemisch von Magnesium- und Natriumcarbonat, ohne daß sich Magnesia-Natriumdoppelsalze bilden, wodurch ein leichtes Auswaschen der Soda ermöglicht wird. **(D. R. P. 60 381.)**

Magnesiumcarbonat erhält man ferner durch Behandlung eines Gemenges der Carbonate des Calciums, Magnesiums und Mangans mit Eisenhydrat mittels Alkalibicarbonatlösung. **(D. R. P. 78 767.)**

Zur Herstellung von lockerem, neutralem Magnesiumcarbonat erhitzt man basisches, durch Fällung von Magnesiumsalzlösung mit Soda erhaltenes Magnesiumcarbonat im trockenen Kohlensäurestrom. Das erhaltene wasserfreie Produkt ist viel reaktionsfähiger als das sonst verwendete dreifach gewässerte krystallinische Magnesiumcarbonat, und überdies ergibt sich der Vorteil, daß man alles Magnesium aus der Salzlösung als Carbonat gewinnt, da bei der Fällung nur Spuren des Magnesiums in Lösung gehen. **(D. R. P. 164 882.)**

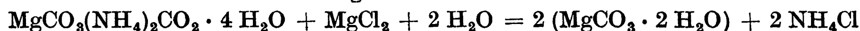
Zur Herstellung von basischem Calcium-Magnesiumcarbonats behandelt man magnesiahaltige Kalkmilch, die in 100 Tl. Wasser 10 Tl. ungelöschten Kalk enthält, mit Kohlensäure unter 0,4 Atm. Druck bei schließlich 50°. Das Produkt zeichnet sich bei gleichen Eigenschaften vor dem nach dem Verfahren von **Pattinson** gewonnenen durch seine Billigkeit aus. **(D. R. P. 259 627.)**

Ein sehr lockeres Calcium-Magnesiumcarbonat, von dem 10 g 40—50 ccm Raum einnehmen, erhält mzn durch Behandlung gebrannter dolomitischer Kalke in wässerieer Suspension mit Kohlensäure unter Druck und fo'gende Zersetzung durch Erhitzen. **(D. R. P. 267 543.)**

Ein völlig kali- und chlorfreies weiches und lockeres Magnesiumcarbonat erhält man dadurch, daß man das aus Kaliendlaugen gefällte wasserhaltige neutrale Magnesiumcarbonat noch feucht

mit Wasser angerührt kocht. **(D. R. P. 301 723.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens schlägt man die in den Endlaugen befindlichen Magnesiumsalze mit Ammoniumcarbonat als Ammonium-Magnesiumcarbonat nieder und führt dieses nach dem Ausdecken durch Kochen mit Wasser in basisch kohlensaures Magnesium über. Auch die so erhaltene reine, sehr leichte Magnesia alba ist frei von Chlor- und Kaliumverbindungen. **(D. R. P. 302 413.)**

Oder man verfährt zur Herstellung spezifisch leichter basisch kohlensaurer Magnesia in der Weise, daß man im Sinne der Gleichung



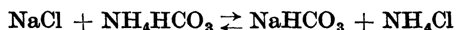
$$MgCO_3(NH_4)_2CO_2 \cdot 4\,H_2O + MgCl_2 + 2\,H_2O = 2\,(MgCO_3 \cdot 2\,H_2O) + 2\,NH_4Cl$$

das durch Umsetzung von Ammonium-Magnesiumcarbonat und einer Magnesiumsalzlösung erhaltene Magnesiumcarbonat durch Erhitzen mit Wasser in die basische Verbindung überführt. Die Temperatur darf nicht über 55° gesteigert und die salmiakhaltige Mutterlauge muß ständig abgetrennt werden, um eine rückläufige Reaktion zu verhindern. **(D. R. P. 301 733.)**

Zur Herstellung von Magnesiumcarbonat neben reiner Kohlensäure versetzt man Magnesiumsulfatlösungen mit gebranntem Kalk oder gebranntem Dolomit, behandelt bei Gegenwart von viel Wasser, am besten unter Druck, mit kohlensäurehaltigen Gasen bis zur Entstehung von Magnesiumbicarbonat, filtriert vom Gips und erhitzt, so daß sich reines Magnesiumcarbonat ausscheidet, das durch Glühen in Oxyd verwandelt wird. Die abgespaltene Kohlensäure kann ihrer Reinheit wegen zu Genußzwecken Verwendung finden. **(D. R. P. 304 681.)**

Zur Erzeugung von basischem Magnesiumcarbonat behandelt man aus calcinierter Magnesia erhaltenes Magnesiumhydroxyd mit Kohlensäure unter Druck, setzt zur Bindung der nun überschüssigen Kohlensäure calcinierte Magnesia zu und fällt das Endprodukt durch Erhitzen aus. **(A. P. 1 361 324—325.)**

Zur Herstellung von Magnesiumcarbonat oder seinem Ammoniumdoppelsalz setzt man der Magnesiumsalzlösung freies Ammoniak enthaltende Ammoniaksoda-Fabrikationsfilterlaugen zu, stört so den Gleichgewichtszustand



$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

und erhält eine Lauge, die sich wie eine Ammoniumcarbonatlösung verhält. **(D. R. P. 306 335.)**

Zur Herstellung von basischem Magnesiumcarbonat fällt man die Magnesiumsalzlösung zwischen 40 und 70° mit teilweise carbonisiertem Ammoniak, in dem zwischen 20 und 85% des Alkalis durch Kohlensäure neutralisiert sind, wobei während der Fällung das Ammoniak gegenüber dem Magnesium stets in größeren, die Kohlensäure aber in mäßigem Überschuß vorhanden sein soll, und zwar letztere bis höchstens 63 Tl. auf 24 Tl. Magnesia. Das voluminöse Produkt ist reicher an Krystallwasser als die sonstigen Handelsmarken es sind, verliert dessen größten Teil bei niedriger Temperatur und wird auch schon zwischen 400 und 800° unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung in äußerst feine Magnesia usta verwandelt; es ist daher besonders geeignet zur Verwendung in der Kautschukindustrie. **(D. R. P. 311 960.)**

Zur Herstellung von Magnesiumcarbonat bzw. Magnesia usta stellt man aus dem in reichlichen Wassermengen aufgeschlemmtem Magnesiumoxyd mit 1 Mol. Kohlensäure und 1,5 Mol. Ammoniak zunächst voluminöses Carbonat her und verarbeitet dieses weiter wie üblich auf leichte Magnesia alba oder usta. Sehr chlorhaltige Magnesia alba wird mit 0,25 Mol. Kohlensäure und 0,4 Mol. Ammoniak umgesetzt, das zur Bildung von Magnesium-Ammoniumcarbonat nicht ausreicht. Man erhält die chloridhaltigen Verunreinigungen so in leicht löslicher auswaschbarer Form. **(D. R. P. 325 141.)**

463. Magnesium-(Calcium-)chlorid, (-oxychlorid), -fluorid, -sulfat, -sulfid.

Deutschl. Calcium-(Magnesium-)chlorid mit Bittersalz 1/2 1914 E.: 7800; A.: 235 145 dz. ($CaCl_2$) ($MgCl_2$), 135 344 dz. ($MgSO_4$).

Berge, A., Die Fabrikation von Bittersalz und Magnesiumchlorid als Nebenbetriebe der Kaliumchlorid- und Kaliumsulfatfabrikation. Bd. 28 der Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden. Halle 1912.

Zur Umsetzung von Calciumchlorid mit Magnesiumchlorid bildet man aus Magnesia und Magnesiumchlorid zuerst ein Oxychlorid, fügt Calciumchloridlauge zu und leitet Kohlensäure ein, wodurch ein Magnesiahydrocarbonat mit 3 aq gebildet wird, das in Gegenwart von Magnesiumchlorid nicht zerfallen kann und sich mit der äquivalenten Menge Calciumchlorid direkt zu Magnesiumchlorid und Calciumcarbonat umsetzt. **(D. R. P. 46 727.)**

Zur Herstellung von Magnesiumoxychlorid für die Chlorgewinnung läßt man angefeuchtete Preßlinge von gebrannter Magnesia bis zur Erhärtung liegen, wobei man zwecks Erhöhung der Porosität evtl. noch Kleie oder Sägemehl oder Lohepulver zusetzen kann, worauf man die Magnesiablöcke in geschmolzenes wasserfreies Magnesiumchlorid taucht, so daß sie in Magnesiumoxychlorid übergeführt werden. Das wasserfreie Magnesiumchlorid gewinnt man durch Eindampfen einer Lösung von Ammoniummagnesiumchlorid zur Trockne und folgende Verflüchtigung des Salmiaks. Man kann auch das trockene Doppelsalz mit 20% seines Gewichtes trockener Magnesia allmählich auf 300° erhitzen und so die Schmelzmasse erhalten. **(D. R. P. 56 454.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von nur geringen Mengen Magnesiumsulfat enthaltender Magnesiumchloridlösung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Carnallit-Rohsalze in siedendheiße

Löselauge einträgt, die Lösung des Carnallits durch starke Bewegung der Mischung erleichtert und innerhalb weniger Minuten beendet, worauf sofort die Trennung des Gelösten vom Rückstande erfolgt. Bei einer Lösedauer von nur zwei Minuten beträgt das gelöste Magnesiumsulfat etwa 0,4%, bei vier Minuten 0,75%, bei sechs Minuten etwa 1%. **(D. R. P. Anm. H. 61 572, Kl. 12 m.)**

Zur Herstellung von *Magnesiumchlorid* löst man Magnesit in heißer Salzsäure, erhitzt die filtrierte klare Flüssigkeit zum Kochen, fällt aus ihr Eisen und andere Verunreinigungen mit feinverteiltem, gebranntem Magnesit, filtriert abermals und verarbeitet die Lösung entweder mit gebranntem Magnesit zu *Magnesiazement* oder konzentriert sie und läßt sie krystallisieren. **(E. P. 21 261/1914.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von *Vierersalz* ($MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$) ist dadurch gekennzeichnet, daß man heißes Magnesiumchlorid-Sechsersalz auf geheizte rotierende Trommeln leitet und das Salz sofort, wenn der erforderliche Entwässerungsgrad erreicht ist, durch Abstreichmesser entfernt. **(D. R. P. 301 904.)**

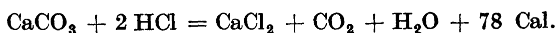
Zur Herstellung von *wasserfreiem* Magnesiumchlorid behandelt man ein Gemisch von Magnesiumoxyd und einem die Wärmebildung fördernden Zuschlag wie Kohlenstoff und Schwefel in einem beweglichen Schmelzbade, in dem sich der Tiegel oder Konverter befindet, mit *Chlorgas*. **(D. R. P. 320 049.)**

Zur Erzeugung von wasserfreiem Magnesiumchlorid behandelt man Magnesia oder Magnesit nach **Norw. P. 33 679** mit Chlorkohlenstoffverbindungen.

Zur Gewinnung von wasserfreiem oder wasserarmem Magnesiumchlorid chloriert man Magnesium-Sauerstoffverbindungen bei Gegenwart von Schwefel oder sauerstofffreien Halogenschwefelverbindungen bei Temperaturen, bei denen die Magnesiumverbindungen vollständig oder größtenteils *fest* sind. **(Norw. P. 33 620.)**

Zur Gewinnung von wasserfreiem Calcium- oder Magnesiumchlorid behandelt man das Oxyd oder eine Verbindung der Metalle in einem geschmolzenen Medium bei Gegenwart von die exothermische Reaktion förderndem Kohlenstoff und bei Gegenwart eines *Katalysators* wie Eisensulfid, Manganverbindung, Ferrowolfram, Ferromangan usw. mit Chlor, wobei man zweckmäßig solange Chlor zuführt, bis bei Anwendung von Eisenverbindungen Eisenchlorid entsteht, das dann verdampft. Den Katalysator entfernt man durch Abdestillieren der gebildeten höheren Chloride des Katalysatormetalles, die in dieser Dampfform als Katalysator für einen folgenden Ansatz dienen können. Nach Beendigung der Chloreinwirkung stellt man die Gaszufuhr ab, verbrennt den Kohlenstoff durch eingeleitete trockene Luft und bewirkt so zugleich die Ausscheidung flüchtiger Unreinigkeiten aus der noch flüssigen Schmelze. **(D. R. P. 321 256.)**

Zur Herstellung von *geschmolzenem* Calciumchlorid behandelt man Kalksteinstücke im Sinne der Gleichung



$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O + 78\ \text{Cal.}$$

mit gasförmiger Salzsäure, berieselt die Stücke zugleich mit konzentrierter Salzsäure und erhält dann mit Kohlensäure als Nebenprodukt am Fuße des Turmes das zu einer festen Masse erstarrte gewünschte Produkt. **(D. R. P. 327 867.)**

Nach **Norw. P. 33 641** behandelt man zur Erzeugung von Calciumchlorid Schlämmkreide bei 400—600° mit *Chlorkalk*.

Zur Herstellung von Calciumchlorid behandelt man fettes unschmelzbares *Calciumoxyd* zwischen 350 und 650° mit Chlorgas. **(Norw. P. 33 536.)**

Die *Rotfärbung* des *Magnesiumchlorids* rührt in jedem Falle vom Eisen her, und zwar unterscheidet man die Rotfärbung, die durch Ferrosalze bei Gegenwart von in den Kalilagern selbst oder aus kupfernen Rohren stammenden Kupfersalzen herrührt, und die sich durch vollständige Oxydation der Ferrosalze vor dem Fällen vermeiden läßt oder die ziegelrote bis braunrote, selten auftretende Färbung, die von gelöstem Eisenoxydhydrat stammt und durch einen Überschuß an Kalkmilch und durch genügend hohe Temperaturen bei der Enteisenung vermieden werden kann. In jedem Falle muß die Ursache der Färbung beseitigt werden, da rotes Magnesium unverkäuflich ist. **(C. L. Reimer, Kali 6, 533.)**

Zur Verwertung der *Chlormagnesiumablaugen* erhitzt man diese (nach dem Zusatzpatent im Vakuum) mit Schwefelsäure zum Sieden, fängt die übergehende Salzsäure auf und arbeitet die zurückbleibende Lösung auf festes Magnesiumsulfat auf. Man vermag so schon bei 120°, im Vakuum bei noch niedrigerer Temperatur das gesamte Chlor als Salzsäure zu gewinnen. **(D. R. P. 283 096** und **284 177.)** Nach dem Zusatzpatent zersetzt man das Chlormagnesium durch ein Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser bzw. Wasserdampf und erhält so aus dem Turm oben abgehend Salzsäure, während unten die Magnesiumsulfatlauge abgezogen wird. **(D. R. P. 290 876.)** Nach einer weiteren Ausführungsform unterwirft man ein Gemenge von Magnesiumsulfat mit Kochsalz oder Pottasche oder die Ablauge der Kaliindustrie oder Carnallit der Destillation mit Schwefelsäure bei Kochtemperatur und erhält so aus dem Alkalichlorid ebenfalls billige *Salzsäure* und als Nebenprodukt *Magnesiumalkalisulfat*. Statt die konzentrierten Lösungen der Reaktionsgemische zu destillieren kann man sie auch zur Gewinnung krystallisierter Sulfate und einer konzentrierten Salzsäurelösung bei niederer Temperatur stehen lassen. **(D. R. P. 302 350.)** — Siehe auch Kaliendlaugenaufarbeitung **Bd. IV. [18].**

Zur Herstellung von Fluormagnesium erhitzt man, jedoch ohne die Zersetzungstemperatur zu erreichen, Fluorcalcium mit Magnesiumchlorid, bis die Umsetzung vollzogen ist, erhitzt dann höher zur Zersetzung des überschüssigen Magnesiumchlorids, weicht die erkaltete Masse zur Auflösung der ausgeschiedenen Magnesia in salzsäurehaltigem Wasser und trennt durch Auslaugen das unlösliche Fluormagnesium von der löslichen Chlorverbindung. **(D. R. P. 41 717.)**

Zur Gewinnung von Bittersalz fällt man aus Sole mit Ätzkalk und Glaubersalz oder Calciumchlorid ein etwa äquimolares Gemenge von Magnesia und Gips, behandelt dieses mit Kohlensäure, setzt das erhaltene Magnesiumcarbonat-Gipsgemenge mit Wasser um und verarbeitet die Magnesiumsulfatlösung auf Bittersalz. **(D. R. P. 135 834.)**

Verfahren zur Herstellung von Bittersalz aus kieserithaltigen Löserückständen der Kalifabrikation: Man löst den Löserückstand von Carnallit und Hartsalz mit einer ganz oder teilweise kochsalzgesättigten, 80—100° warmen Chlormagnesiumlösung und läßt durch Erkalten auskrystallisieren. Man erhält so aus einer verdünnten, etwa 7—14proz. Chlormagnesiumlösung, die bei 90° mit Kochsalz und Magnesiumsulfat gesättigt war, eine Krystallisation, die aus 90% Bittersalz und 10% Kochsalz besteht, von dem man das Bittersalz durch Decken mit kaltem Wasser zum Teil befreien kann. **(D. R. P. 275 702.)**

Zur Herstellung von Magnesiumsulfat behandelt man Magnesiumhydroxyd mit Schwefel und oxydiert das erhaltene Bisulfit zum Sulfat. **(A. P. 1 356 907.)**

Ein Verfahren zur Entfernung metallischen Magnesiums aus Magnesiumsulfid durch Behandlung mit Halogenalkylen oder Halogenbenzolen in ätherischer Lösung ist in **D. R. P. 298 321** beschrieben. (Das Magnesiumsulfid gewinnt man im Gemenge mit unangegriffenem Metall durch Überleiten von Schwefelwasserstoff oder Schwefeldämpfen über glühendes Magnesiummetall.)

Über Magnesiumhypochlorit s. **Bd. II [256]**. — S. a. **Bd. III [559] [619]**.

Bor, Silicium (Kieselsäure).

464. Bor. Herstellung, Eigenschaften, Verwendung.

Das Bor = B = 11,0 findet sich in der Natur nur in Form seiner Sauerstoffverbindungen, und zwar in den technisch allein wichtigen Mineralien Boracit und Borax. Letzterer war schon dem arabischen Gelehrten **Geber** (Ischabir, um das Jahr 1000) bekannt und diente zum ersten Male 1702 zur Darstellung der Borsäure (**Homberg**). Das Element isolierten 1808 **Gay-Lussac** und **Thenard**, rein wurde es jedoch erst 1895 durch **Moissan** dargestellt. Man gewinnt es in krystallisiertem Zustande (**Wöhler, St. Claire Deville** 1856) durch Reduktion der Borsäure mit Aluminium oder durch die Thermitreaktion.

Im reinen Zustande bildet das Bor ein die Elektrizität schlecht leitendes amorphes braunes, bei 700° entzündliches Pulver, das in seinen Verbindungen dreiwertig auftritt. Technisch wichtig sind die ähnlich wie die entsprechenden Siliciumverbindungen zusammengesetzten Borsauerstoffverbindungen und Borsäuren, von denen die Orthoborsäure H_3BO_3 in freiem Zustande bekannt ist. Die Salze (Borate) z. B. der Borocalcit CaB_4O_7, finden sich in der Natur und bilden den Rohstoff für die Borsäuregewinnung. Borstickstoff (talgiges Pulver aus Bor durch Glühen im Stickstoffstrom), Borcarbide und Borsilicide haben in neuerer Zeit ebenfalls technische Bedeutung erlangt, erstere wegen ihrer Härte zum Schleifen des Diamanten, aber auch als Zusatz zu Metallglühfäden, Borsilicide ebenfalls wegen ihrer Härte und als gute Elektrizitätsleiter. Die Boride, das sind Verbindungen des Bors mit Metallen, übertreffen die Carbide bei ähnlicher Härte durch ihre Wasserbeständigkeit.

Die Eigenschaften des Elementes sind nach den Untersuchungen von **E. Klaus und G. Weintraub** in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 761** kurz zusammengestellt. Besonders hervorhebenswert ist der Hinweis auf die Härte des elementaren Bors, die nur durch den Diamanten übertroffen wird, und auf seine elektrische Leitfähigkeit, die bei Zimmertemperatur nur sehr gering ist, bei Erhitzung auf schwache Rotglut jedoch auf das Zweimillionenfache steigt; bei heller Rotglut ist das Bor ein verhältnismäßig guter Leiter. Diese Eigenschaft bedingt die Verwendbarkeit des Bors zur Herstellung empfindlicher Temperaturmeßapparate.

Die Verwendbarkeit der Verbindungen des Bors ist eine außerordentlich vielseitige. Borax ist ein unentbehrlicher Bestandteil der Eisenemailliermassen und Glasuren in der Steingut- und Fayenceindustrie, dann auch in Glas- und Porzellanfarbenmassen und in optischen Gläsern. Wichtig ist auch die Verwendung der Verbindung zum Schweißen von Metallen, zum Löten von Edelmetallen und zur Bereitung von Sikkativen, besonders zur Herstellung des borsauren Manganoxyduls. Borax dient ferner zur Fabrikation der Brillant- und Glanzstärke, die im Prinzip nichts anderes ist als ein Gemenge von Reisstärke und fein gepulvertem Borax, der unter dem Einfluß des heißen Plätteisens in seinem Krystallwasser schmilzt und in die Fasern der Wäsche eindringend die Steifheit und den Glanz hervorruft. Borsäure selbst dient zum Steifen der im Brande verglasenden Dochte von Stearinkerzen, weiter aber auch als Konservierungsmittel, über dessen Zulässigkeit die Ansichten zwar recht geteilt sind, dessen Anwendung jedoch für manche Nahrungsmittel, so vor allem für Seefischkonserven und Krabbenerzeugnisse geradezu unent-

behrlich ist. Weiter sei noch auf die Verwendung der Borpräparate in der Wundbehandlung, der Verbandstoffindustrie, in der Farbenfabrikation zur Gewinnung des Guignetschen Grüns und des aus Borsäure, Pikrinsäure und Schellack bestehenden sog. Metall-Goldfirnisses verwiesen. Auch in der Zeugdruckerei und zur Herstellung eines ausgezeichneten Klebstoffes aus Casein wird Borax benützt.

Das amorphe Bor wurde von **Deville** und **Wöhler** erstmalig auf folgende Weise dargestellt: 100 g geschmolzene Borsäure gröblich gepulvert werden mit 60 g in kleine Stückchen geschnittenem Natrium gemischt, in einen schon glühenden Tiegel von Gußeisen geschüttet, worauf man sofort 40—50 g schwach geglühtes Kochsalz hinzusetzt und den Tiegel bedeckt; nach erfolgter Reaktion wird die flüssige Masse mit einem Eisenstabe umgerührt und noch glühend vorsichtig in mit Salzsäure angesäuertes Wasser geschüttet. Das pulverförmig ausgeschiedene Bor wird erst mit angesäuertem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Um aus dem amorphen, pulverförmigen, bräunlichgrünen Bor krystallisiertes Bor darzustellen, wird nachstehender Weg eingeschlagen: Ein kleiner hessischer Schmelztiegel wird mit amorphem Bor angefüllt und eine Stange Aluminium, etwa von 4—6 g Schwere, in das Pulver eingestellt, der Tiegel wird mit einem aufgekitteten Deckel bedeckt, in einen größeren gestellt, und der Zwischenraum beider Tiegel mit ausgeglühtem Holzkohlenpulver ausgefüllt. Der große Tiegel wird gleichfalls mit einem Deckel gut verschlossen und verkittet; so vorgerichtet wird der Tiegel $1^1/_2$—2 Stunden lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Nickel schmilzt. Nach dem Erkalten findet sich das Aluminium durch und durch von Borkrystallen durchzogen, die beim Lösen des Aluminiums in verdünnter Salzsäure zurückbleiben; sie sind durchsichtig, von granatroter, hyazinthroter, gelber Farbe, bisweilen farblos; sie haben den Glanz, das Lichtbrechungsvermögen und die Härte des Diamanten. **(Annal. d. Chem. u. Pharm. 105, 67.)**

Über Darstellung und Eigenschaften des krystallinischen Bors siehe die ersten Angaben von **Saint Claire Deville** und **Fr. Wöhler** in **Dingl. Journ. 172, 376.**

Rawson stellte Bor dadurch her, daß er das aus 3,5 Tl. B_2O_3 und 11 Tl. CaF_2 mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Borfluorid über mäßig erwärmtes stückiges Kaliummetall leitete. Nach Entfernung des gleichzeitig entstandenen Kaliumfluorids blieb das Borpulver auf dem Filter zurück. In ähnlicher Weise gelang auch die Herstellung des Siliciums. **(Chem. News 58, 283.)**

Zur Herstellung von Bormetallen neben Calciumcarbid erhitzt man Calciumborat (Pandermit) in Gegenwart von Kohle und des Metalles, dessen Borid gebildet werden soll, oder in Gegenwart von Verbindungen des betreffenden Metalles (Eisen, Nickel, Chrom, Wolfram) mit Kohle auf hohe Temperatur. **(D. R. P. 126 492.)**

Zur Erzeugung von elementarem Bor kann man auch das Borchlorid durch überschüssigen Wasserstoff reduzieren, und zwar in einem oder mehreren Wechselstrombögen, die man zwischen wasser- oder luftgekühlten Elektroden bildet. Das als feines Pulver auf den Elektroden und Gefäßwänden abgeschiedene Bor setzt sich zum Teil auch an die Elektrodenspitzen an und bildet dann kleine, allmählich bei genügender Stromstärke zusammenschmelzende Perlen, die schließlich abfallen, worauf sich der Vorgang wiederholt. Man erhält das Bor in um so größerer Ausbeute, je größer der Wasserstoffüberschuß und je rößer die Kontaktfläche zwischen dem Bogen und dem Gas ist, neben 0,5—1% Borsuboxyd; 99—99,5% des Produktes ist reines Bor vom Schmelzpunkt 2000—2500°. Das Metall wird so in unregelmäßigen Klumpen gewonnen und muß, da es wegen seiner hohen Schmelztemperatur von 2300° nicht gegossen werden kann, auf bestimmte Weise mechanisch in Form gebracht werden. Hierüber und über weitere Einzelheiten siehe **E. Weintraub, J. Ind. Eng. Chem. 5, 106;** vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 761.**

Über die Herstellung von Bor durch Dissoziation von Borbromid siehe **F. Meyer** und **R. Zattner, Ber. d. d. chem. Ges. 1921, 550.**

Zur Herstellung von Bor, Zirkon oder anderen Metallen, die keine festen Subhalogenide bilden, wie es z. B. Titan tut, erhitzt man das Bor- bzw. Zirkonchlorid oder -bromid mit Anwendung von Kupferelektroden im elektrischen Lichtbogen auf hohe Temperatur und entfernt das Reduktionsprodukt nach seiner Bildung möglichst rasch aus dem Bereich des Bogens. **(D. R. P. 241 423.)**

Zur Herstellung größerer Mengen technisch reinen Bors bringt man Borsäureanhydrid und Magnesium- oder Alkalimetall zur Reaktion und reduziert das so erhaltene Borsuboxyd durch den elektrischen Strom zu 97—98proz. Metall. Wenn das Thermitverfahren bei der Herstellung von Bor oder ähnlichen Metallen und Metalloiden, deren Legierungen miteinander oder mit Aluminium nicht zu einheitlichen regulinischen Produkten führt, verarbeitet man das Reduktionsgemisch unter Zusatz von Chloraten oder Perchloraten, entzündet also z. B. zur Herstellung von Bor 9 Tl. feinzerkleinertes Aluminium, 5 Tl. Kaliumchlorat und 3 Tl. Borverbindungen mit einem glühenden Eisenstab und erhält nach dem Erkalten der unter Weißglut dünnflüssig zusammengeschmolzenen Masse eine oben befindliche Schicht geschmolzener Tonerde und darunter, in regulinischem Aluminium eingebettet, das krystallisierte Bor, das man ihm durch Auflösen des Aluminiums in verdünnten Säuren entzieht. **(D. R. P. 179 403.)**

Zur Herstellung von reinem Bor als Pulver oder in Form zusammenhängender Körper bringt man Borchlorid in der Hitze mit einem Metall der Eisengruppe, das ein flüchtiges Halogenid bildet, bei so niedriger Reaktionstemperatur zur Umsetzung, daß sich kein Borid bildet.

Nach verschiedenen Ausführungformen des Verfahrens arbeitet man mit Borstickstoff, aus dem das Ofenmaterial gebildet ist, und verwendet Elektroden aus Platin, Kohle, Bor oder Borcarbid bzw. gibt dem Hilfsmetall (Eisen) die Form des zu erzeugenden Borkörpers oder preßt oder spritzt einen Fremdkörper aus Borpulver mit Amalgam oder Boriden als Bindemittel und behandelt diesen zur Entfernung des fremden Metalles bei gleichzeitiger Temperatursteigerung mit einem Borhalogenid. Schließlich kann man auch zur Erzeugung der festen Körper zunächst soviel Borid bilden, daß es zur Sinterung ausreicht, worauf durch schnellere Erhitzung die Sinterung und Beendigung des Prozesses durchgeführt wird. **(D. R. P. 296 483.)**

Zur Gewinnung von sonst durch Reduktion schwer erhaltbaren Elementen (Vanadium, Titan, Bor, Zirkon, Thorium) aus leicht verdampfbaren Verbindungen (Halogenide, Phosphide oder Sulfide) bläst man diese in Dampfform gegen das aus einer Düse in Form eines hocherhitzten Dampfstrahles austretende Hilfsmetall, so daß die Metalldämpfe, die im Überschuß zur Anwendung gelangen, im Falle der Anwendung der Halogene das Halogen an sich reißen, worauf man nach erfolgter Reduktion die Produkte durch möglichst schnelle Abkühlung gewinnt, um Rückverwandlungen vorzubeugen. Zur Abdestillation der Produkte arbeitet man im Vakuum, und bedient sich bei der Ausführung des Verfahrens, das am besten mit Quecksilber oder einem Amalgam als reduzierendes Metall ausgeführt wird, eines stabilen, elektrischen Flammbogens in besonderer Vorrichtung. So erhaltenes Bor bildet ein feines schwarzes, nicht wie bisher angenommen wurde, braunes Pulver. Das braune Bor ist ein Suboxyd, das bei geringem Sauerstoffzutritt und mäßiger Wärme aus dem schwarzen Produkt entsteht. **(D. R. P. 296 867.)**

465. Borsäure und Borax (wasserfrei), Alkali- und Ammonsalzaufschließung.

Deutschl. Borsäure (Borax) 1/2 1914 E.: 37 575; A.: 16 856 dz.

Einen Überblick über die Borsäuregewinnung und deren Geschichte in Toskana gibt **A. Frank** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 258.**

Siehe auch die Ausführungen von **F. Witting** über die Boraxfabrikation aus Boronatrocalcit durch Kochen mit Soda, Feinkrystallisation des Boraxes und Aufarbeitung der Rückstände und der Laugen in **Zeitschr. f. angew. Chem. 88, 483.**

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von reiner Borsäure und reinem Borax dienen außer den natürlichen Vorkommen der Boronatroncalcit, der Pandermit und der Staßfurtit von der Zusammensetzung

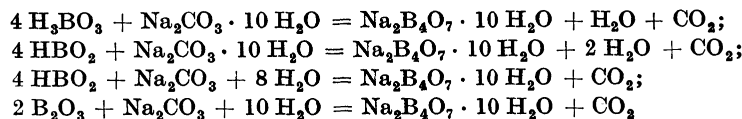


$$Na_2B_4O_7 \cdot 2\,CaB_4O_7 \cdot 18\,H_2O; \quad Ca_2B_6O_{11} \cdot 4\,H_2O; \quad 2\,Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2 .$$

Die Grundlagen der Aufarbeitung dieser einzelnen Mineralien sind aus den folgenden Vorschriften zu ersehen.

Zur Entfernung des Gipses aus dem zur Boraxfabrikation dienenden Calciumborat wäscht man es zuerst mit 2—5proz. Sodalösung, setzt dem erhaltenen Gemisch von Borat und Calciumcarbonat die zur Umsetzung in basisches Natriumborat nötige Sodamenge zu, verdünnt, gießt die Masse in ein verschließbares Druckgefäß und erhitzt mit direktem Dampf bis zur Umwandlung des Calciumborates in das gewünschte Borat. Man mahlt z. B. das Mineral zu feinem Mehl, kocht es mit der vierfachen Wassermenge durch direkten Dampf, fügt nun das halbe Gewicht Bicarbonat und etwa 12% Soda hinzu, kocht drei Stunden weiter, filtriert durch große Filterpressen und läßt die Lauge zur Krystallbildung erkalten. Die festen Krystallmassen werden dann getrocknet, in Stücke zerschlagen und verpackt; den in der Presse zurückbleibenden kohlensauren Kalk laugt man bis zur völligen Entfernung des Boraxes mit Wasser aus und gibt ihn an Glashütten, Zement- oder Papierfabriken weiter. **(D. R. P. 55 112; vgl. O. Nagel, Österr. Chem. Ztg. 1899, 243.)**

Zur Herstellung von feinkörnigem Borax schmilzt man 62 Tl. Borsäure und 71 Tl. Krystallsoda oder 62 Tl. Borsäure, 27 Tl. calcinierte Soda und 44 Tl. Wasser und erhält so beim Durchleiten von soviel Wasserdampf, daß die Lösung beschleunigt und die gewünschte Reaktion ausgelöst wird im Sinne der Gleichungen:



$$4\,H_3BO_3 + Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + H_2O + CO_2;$$
$$4\,HBO_2 + Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + 2\,H_2O + CO_2;$$
$$4\,HBO_2 + Na_2CO_3 + 8\,H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + CO_2;$$
$$2\,B_2O_3 + Na_2CO_3 + 10\,H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + CO_2$$

den Borax als feines Pulver. **(D. R. P. 64 694.)**

Zur Herstellung borsaurer Salze kocht man feingemahlenen Pandermit, Boronatroncalcit oder ein anderes kalkhaltiges Rohmaterial in feingemahlener Form mit phosphorsaurem Natron unter evtl. Zusatz von Soda und erhält so nach den Gleichungen

$$3\,CaB_4O_7 + 2\,Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3\,Na_2B_4O_7; \qquad CaB_4O_7 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + Na_2B_4O_7$$

in Lösung borsaure Salze, die vom Calciumphosphat filtriert und zur Kristallisation gebracht werden. **(D. R. P. 98 759.)**

Zur Herstellung von Borax leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von Kochsalz oder Sulfat mit zwei Äquivalenten Borsäure, aus der so Ammoniumbiborat entsteht, das das

Natriumsalz in Borax und Ammoniumchlorid umsetzt. Man muß mit einem Ammoniaküberschuß arbeiten, da der gebildete Borax, wenn auch langsam, so doch allmählig zersetzend auf das gebildete Ammoniumsalz einwirkt. **(D. R. P. 83 084.)**

Die Gewinnung von Borax aus dem Mineral und einer Mischung von Ammoniumcarbonat und -bicarbonat in besonderer Apparatur ist in **D. R. P. 95 642** beschrieben. Nach dem Zus. Pat. behandelt man Boronatroncalcite, wenn sie Kochsalz enthalten, mit Ammoniumbisulfit statt mit Ammoniumcarbonat, sättigt also die anzuwendende ammoniakalische Lösung mit schwefliger Säure und erhält so Ammoniumbiborat, das durch Kochsalz oder Natriumsulfat in Gegenwart eines Ammoniaküberschusses in Natriumbiborat umgewandelt wird. **(D. R. P. 98 680.)**

Zur Aufarbeitung natürlicher Borate und zur Gewinnung von 98—99% der in ihnen enthaltenen Borsäure kocht man die calcinierten Borate mit Salmiaklösung und entzieht so der Flüssigkeit Anteile, aus denen man durch Abkühlung die Säure abscheidet und die restierenden Mutterlaugen in den Betrieb zurückführt, zum Zweck, um die Boratzerlegung weiter zu ermöglichen und die Umkehrung der Reaktion durch Einwirkung der freien Borsäure auf die entstandenen Chloridlaugen zu verhindern. **(D. R. P. 110 421.)**

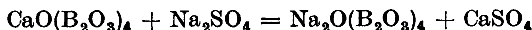
Zur Gewinnung von Borax und von Borsäure behandelt man eine wässerige Lösung von Natriumpentaborat und Kochsalz in Wasser bei 40° mit Ammoniak und gewinnt den beim Erkalten auskrystallisierten Borax. Das Ammoniak kann durch Zusatz von Kalk wiedergewonnen werden, oder man scheidet nur einen Teil des Boraxes aus und setzt mit dem in Lösung verbliebenen Teil durch Kochen das Ammoniak in Freiheit, während sich gleichzeitig Borsäure ausscheidet. **(E. P. 175 201.)**

Zur Gewinnung von wasserfreiem Borax entzieht man dem kristallisierten Salz bei einer unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur zunächst so viel Kristallwasser, daß in dem verbleibenden Rest der Borax selbst bei hoher Temperatur nicht schmilzt, worauf man ihn zur völligen Entwässerung auf 350—400° erhitzt. Man braucht daher die Masse nicht, wie es sonst nötig war, in Schamotteöfen zum Glas zu schmelzen, wodurch die Gefäße angegriffen wurden und das Material an den Wandungen festhaftend, Anlaß zu Wärmeverlusten gab. **(D. R. P. 241 893.)**

Nach **E. P. 158 992** calciniert man ein Gemisch von soviel Bormineral als 5 Mol. Borsäureanhydrid entspricht mit 1 Mol. Alkalioxyd, behandelt das Gut mit Kohlensäure und Wasser, evtl. unter Überdruck, konzentriert die Lösung und läßt das reine Alkalipentaborat auskrystallisieren.

466. Saure Aufschließung von Bormineralien.

Zur Herstellung von Natriumborat erhitzt man 100 Tl. eines 45% Borsäure und 31% Kalk enthaltenden Borkalkes mit 200 Tl. Wasser und 37 Tl. Schwefelsäure (auf 100proz. berechnet) und 140 Tl. Glaubersalz odre 85 Tl. dieses Salzes und 91 Tl. Bisulfat im Autoklaven bei 2,5 Atm. Druck



$$CaO(B_2O_3)_4 + Na_2SO_4 = Na_2O(B_2O_3)_4 + CaSO_4$$

filtriert vom ausgeschiedenen Gips und neutralisiert die Natriumtetraboratlauge mit Soda oder Kalk oder Natriummonoborat, letzteres wenn die Abscheidung von Borax angestrebt wird. **(D. R. P. 65 104.)**

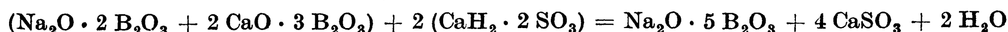
Zur Herstellung von Borax röstet man Borerze, die ein borsaures, unlösliches Sulfat bildendes Metall enthalten, mit Natriumsulfat, laugt das Röstprodukt zur Entziehung des Borax mit Wasser aus und kühlt die Lösung zur Kristallisation des Salzes auf 0° ab. Verwendbare Erze sind Colemanit, Pandermit, Priceit, Ulexit, Bechelit, Hayesin usw., die bisher ökonomisch nicht verarbeitet werden konnten. **(D. R. P. 223 025.)**

Man kann auch die Kohlensäure der Rauchgase zum Aufschließen der feingemahlenen Bormineralien benützen und erhält so einen anfangs dicklichen, bald einen Niederschlag abscheidenden Brei, der aus Calciumcarbonat besteht, während saures Natriumborat in Lösung bleibt. Man leitet die Kohlensäure am besten in der Wärme ein, um die Bildung von löslichem Calciumbicarbonat zu vermeiden. Aus der Boratlösung wird dann mit Säuren die Borsäure bzw. mit Soda sehr reiner Borax abgeschieden. **(D. R. P. 71 310.)** Man kann das Aufschließen der borsäurehaltigen Mineralien auch mit schwefliger Säure in Form von Kiesofengasen bewirken und erhält auch dann vollkommen reine Borsäure. **(D. R. P. 72 012.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens kocht man Boronatroncalcit mit einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfit



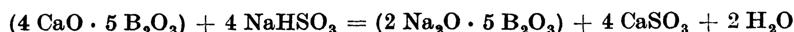
$$(Na_2O \cdot 2\,B_2O_3 \cdot 2\,CaO \cdot 3\,B_2O_3) + 2\,NaHSO_3 = 2\,Na_2O \cdot 5\,B_2O_3 + 2\,CaSO_3 + H_2O$$

bzw. mit Calciumbisulfit, wobei der aus dem Mineral stammende Kalk ebenso wie auch jener des Calciumbisulfits als Calciumsulfit abgeschieden wird:



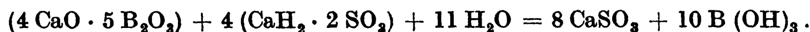
$$(Na_2O \cdot 2\,B_2O_3 + 2\,CaO \cdot 3\,B_2O_3) + 2\,(CaH_2 \cdot 2\,SO_3) = Na_2O \cdot 5\,B_2O_3 + 4\,CaSO_3 + 2\,H_2O$$

und erhält so die Borsäure als Natriumborat in Lösung. Aus Pandermit und Calciumborat erhält man ebenso mit Natriumbisulfit saures Natriumborat



$$(4\,CaO \cdot 5\,B_2O_3) + 4\,NaHSO_3 = (2\,Na_2O \cdot 5\,B_2O_3) + 4\,CaSO_3 + 2\,H_2O$$

mit Calciumbisulfit, dagegen freie Borsäure


$$(4\,CaO \cdot 5\,B_2O_3) + 4\,(CaH_2 \cdot 2\,SO_2) + 11\,H_2O = 8\,CaSO_3 + 10\,B\,(OH)_3\,.$$

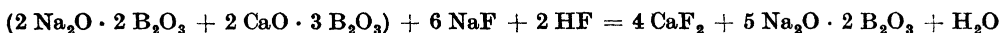
Man digeriert z. B. 5000 l 12grädige Calciumbisulfitlauge mit 615 Tl. Pandermitpulver 6—8 Stunden in der Wärme. **(D. R. P. 81 886.)**

Oder man zersetzt diese Ausgangsmaterialien in wässeriger Breiform bei 100°, je nachdem, ob man Borsäure allein oder Borax allein oder ein Gemisch aus beiden erhalten will, mit Flußsäure:

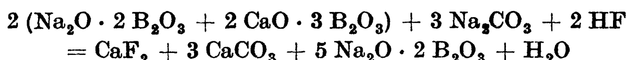

$$(Na_2O \cdot 2\,B_2O_3 + 2\,CaO \cdot 3\,B_2O_3) + 4\,HF = 2\,CaF_2 + Na_2O \cdot B_2O_3 + 3\,B_2O_3 + 2\,H_2O;$$


$$(Na_2O \cdot 2\,B_2O_3 + 2\,CaO \cdot 3\,B_2O_3) + 6\,HF = 2\,CaF_2 + 2\,NaF + 5\,B_2O_3 + 4\,H_2O$$

oder mit Fluornatrium und Flußsäure

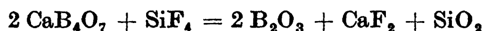

$$(2\,Na_2O \cdot 2\,B_2O_3 + 2\,CaO \cdot 3\,B_2O_3) + 6\,NaF + 2\,HF = 4\,CaF_2 + 5\,Na_2O \cdot 2\,B_2O_3 + H_2O$$

oder mit kohlensaurem Natron und Flußsäure


$$2\,(Na_2O \cdot 2\,B_2O_3 + 2\,CaO \cdot 3\,B_2O_3) + 3\,Na_2CO_3 + 2\,HF$$
$$= CaF_2 + 3\,CaCO_3 + 5\,Na_2O \cdot 2\,B_2O_3 + H_2O$$

und erhält so in schnell verlaufender Umsetzung nach dem Absetzen des Calciumfluorides eine Flüssigkeit, aus der die Borsäure bzw. der Borax wie üblich abgeschieden werden. **(D. R. P. 94 050.)**

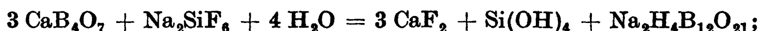
Zur Gewinnnng von Borsäure und Borax behandelt man die borsauren Kalk enthaltenden Rohstoffe nach der Gleichung

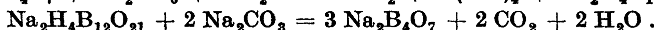

$$2\,CaB_4O_7 + SiF_4 = 2\,B_2O_3 + CaF_2 + SiO_2$$

mit Siliciumfluorid oder nach


$$3\,CaB_4O_7 + H_2SiF_6 + 19\,H_2O = 12\,H_3BO_3 + 3\,CaF_2 + Si(OH)_4$$

mit Kieselfluorwasserstoffsäure bzw. Kiselfluornatrium und erhält so, auch wenn noch borsaures Natron gegenwärtig ist, Borsäure, Fluorcalcium und Kieselsäure im Sinne der Umsetzung


$$3\,CaB_4O_7 + Na_2SiF_6 + 4\,H_2O = 3\,CaF_2 + Si(OH)_4 + Na_2H_4B_{12}O_{21};$$


$$Na_2H_4B_{12}O_{21} + 2\,Na_2CO_3 = 3\,Na_2B_4O_7 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O\,.$$

Nach Beendigung des Kochprozesses, z. B. mit Kieselfluorwasserstoffsäure, oder des Glühvorganges bei Anwendung von Kieselfluornatrium laugt man die Borsäure als solche oder als borsaures Salz aus. **(D. R. P. 96 196.)**

Zur Herstellung von anorganischen Säuren, z. B. Borsäure, erhitzt man borsaures Salz und Kieselsäure oder Sand mit Wasser zum Sirup verrührt unter Eigendruck im Autoklaven auf 600 bis 800°. Im Falle man das Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure verwendet, tritt bei dieser Temperatur keine Spaltung des aus dem Gips frei gewordenen Schwefelsäureanhydrids ein. **(D. R.P. 265 835.)**

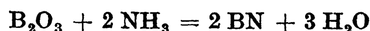
Zur gleichzeitigen Gewinnung von Borsäure aus Rohboraten neben Chloraten suspendiert man das Rohborat in der etwa vierfachen Menge von Mutterlauge einer früheren Operation, leitet bei 60—80° Chlorgas ein, kühlt nach der Filtration auf 15—20° ab und filtriert von der zum größten Teil auskristallisierten Borsäure. Die Mutterlauge wird direkt konzentriert und nach Abscheidung der noch ausfallenden rohen Borsäure auf Chlorate verarbeitet oder mit diesen dadurch angereichert, daß man sie nach Zusatz von weiterem Rohborat abermals mit Chlor behandelt. **(D. R. P. 118 073.)**

Zur Gewinnung chemisch reiner Borsäure bringt man 150 Tl. Pandermit in 223 Tl. 25proz. Salzsäure und 220 Tl. Wasser warm in Lösung, saugt die kalt abgeschiedenen Borsäurekristalle ab und entzieht der salzsauren Mutterlauge, die noch bis zu 30% der Borsäure in Lösung enthält, das Material durch Behandlung mit einem durchfließenden Ätherstrom in einem geeigneten Extraktionsapparat. Trotzdem der Äther nur 0,0077% Borsäure zu lösen vermag, entzieht er sie der Flüssigkeit doch quantitativ. **(D. R. P. 136 181.)**

Zur Herstellung eines in Wasser leicht löslichen sauren Natriumborates von der Formel $NaHB_4O_7 + 4^1/_2\,H_2O$, dessen Wasserlöslichkeit jene des Borax und der Borsäure um das 15- bis 25fache übertrifft, scheidet man aus Borsäure und Alkali oder Alkalisalzen oder aus borsauren Salzen und einer Säure, die auf 4 Mol. Borsäure 1 Mol. Alkali enthalten, das saure Borat in geeigneter Weise ab. Man erhält ein weißes, nicht hygroskopisches Krystallpulver, das schwachsauer schmeckt und in sirupöser wäßriger Lösung die hohen desinfizierenden Eigenschaften der Borsäure besitzt. **(D. R. P. 244 778.)**

467. Bornitrid, -carbid, -sulfid, Borwasserstoff.

Nach der Gleichung


$$B_2O_3 + 2\,NH_3 = 2\,BN + 3\,H_2O$$

erhält man Borstickstoff in etwa 50% der theoretischen Ausbeute durch Glühen eines entwässerten Gemisches gleicher Teile Borax und Trikaliumphosphat in Salmiakdämpfen, als sekundäres

Produkt aus zunächst entstandenem Borsäureanhydrid. Letzteres kann demnach auch, zweckmäßig ebenfalls unter Zusatz von Trikaliumphosphat, bei hohen Temperaturen im Ammoniakstrom in Borstickstoff übergeführt werden. **(L. Moeser und W. Eidmann, Ber. 35, 555.)**

Oder man gewinnt das Nitrid bei Rotglut aus Ammoniak und einem Gemenge von Borsäureanhydrid mit Calciumphosphat oder aus Ammoniak und amorphem Bor und erhält es als unschmelzbare, auch chemisch beständige Masse, die auch bei der Temperatur des Kohlenlichtbogens dem Strom hohen Widerstand entgegensetzt, sich mit anderen Materialien im elektrischen Ofen nicht verbindet, zugleich aber selbstbindend ist, so daß man aus ihm reine Behälter für elektrische Öfen herzustellen vermag. **(Metall u. Erz 10, 749.)**

Die Erzeugung von Formstücken, z. B. Rohren oder Spiralen, aus Borstickstoff ist in **D. R. P. 327 509** beschrieben.

Zur Herstellung größerer Mengen reinen Bornitrides leitet man die Dämpfe des Additionsproduktes von Borchlorid und Ammoniak, die man beide bei etwa 600° aufeinander einwirken läßt, durch ein elektrisch erhitztes Quarzrohr und bewirkt die Temperaturführung so, daß bei einer Endtemperatur von etwa 1000° dichtes und beständiges Bornitrid entsteht. **(F. Meyer und R. Zattner, Ber. d. d. chem. Ges. 1921, 560.)**

Zur Herstellung von reinem Borstickstoff läßt man Ammoniak auf ein hoch erhitztes, fein vermahlenes Gemisch von Bortrioxyd mit Borstickstoff oder Kohle oder einem anderen indifferenten oder leicht durch Ammoniak entfernbaren Träger einwirken und entfernt dann die Borsäure- bzw. Kohlenreste durch Erhitzen auf genügend hohe Temperatur. Nach einer Ausführungsform führt man die Erhitzung in einem Rohr aus Borstickstoff aus. Dadurch, daß man als Mischmaterial Stoffe zusetzt, die nicht sintern oder fritten und durch Gasreaktion entfernt werden können, gewinnt man, besonders bei außerordentlich feiner Vermengung des Bortrioxyds mit der Kohle, bei Temperaturen über 1000° (am besten 1800°) unter dem energischen Einfluß des Ammoniaks auf das bei dieser Temperatur verdampfende und darum schnell reagierende Bortrioxyd den Borstickstoff in sonst unerreichter Reinheit. **(D. R. P. 282 701.)**

Zur Darstellung von Bornitrid mischt man Borax mit einem Cyanid oder Ferrocyanid in fein gepulvertem Zustande und erhitzt das Gemenge im elektrischen Widerstandsofen auf 2000°, so daß der überschüssige Borax, die Carbonate und Cyanate sich verflüchtigen und Bornitrid in einer Ausbeute von 30% der Theorie als beständiges weißes Produkt zurückbleibt. **(A. P. 1 135 232.)**

Zur Herstellung beständigen Bornitrides, das auch durch kochendes Wasser nicht zersetzt und auch sonst nur schwer oxydiert wird, erhitzt man den gewöhnlichen, unbeständigen Borstickstoff im Gemenge mit 20% Borax im elektrischen Ofen auf 2000° und mehr, bis keine Dämpfe mehr abgegeben werden. **(A. P. 1 157 271.)**

Zur Herstellung von hochprozentigem Borstickstoff erhitzt man ein Gemisch von Borsäure und Kohle mit Stickstoff unter hohem Druck auf 1600° und erhält so ein Material, das mit Säuren unmittelbar Borsäure und mit einem Ammoniumsalz oder durch Zerlegung mit Wasser Borsäure und Ammoniak gibt. **(D. R. P. Anm. St. 18 025, Kl. 12 i.)**

Zur Herstellung von Borcarbid der Zusammensetzung B_6C mit theoretisch 84,6, praktisch 82,8% Bor erhitzt man Borsäure, die durch eine Durchbohrung der vertikalen Elektrode in einen mit Erdölkoks ausgestampften Graphittiegel eingeführt wird, im elektrischen Flammbogen. Das erhaltene Produkt leitet die Elektrizität, ist härter als Siliciumcarbid, widersteht der Einwirkung aller gebräuchlichen Säuren und kochender Oxydationsmittel, oxydiert sich auch beim Erhitzen auf Rotglut an der Luft nicht und wird nur durch Schmelzen mit Alkali unter Bildung von Kohlenoxydgas zersetzt. **(A. P. Tucker und W. Bliß, J. Am. Chem. Soc. 1906, 605.)**

Zur Herstellung borreicher Carbide, z. B. B_6C, in Stückform erhitzt man Borsäureanhydrid im Überschuß mit Kohle unter Druck auf 2500° und vermindert die Temperatur nach Beendigung der Reaktion allmählich durch Drosselung des elektrischen Stromes. Das erhaltene Produkt eignet sich seiner Härte wegen zum Schleifen von Diamanten. **(D. R. P. 206 177.)**

Über die Gewinnung von Borsulfid aus Ferrobor durch Behandlung der gepulverten Boridmasse mit völlig trockenem Schwefelwasserstoff bei 200—300°, später 300—400°, siehe **J. Hoffmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1362.**

Auch aus Manganborid an Stelle von Ferrobor läßt sich in wirtschaftlicher Weise Borsulfid herstellen. **(J. Hoffmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 2133.)**

Zur Herstellung von Halogenverbindungen der Borsäure, die als Ausgangsstoffe für Alkylester der Borsäure dienen, behandelt man sie unter Vermeidung jedes Überschusses mit verdünnten Halogensäuren. **(F. P. 508 295.)**

Über Herstellung des gasförmigen Borwasserstoffes durch Auflösung von Ferrobor in verdünnter Schwefelsäure (Manganbor verhält sich ähnlich, schäumt jedoch stark), ferner über die Gewinnung des dann verbleibenden Rückstandes des sog. festen Borwasserstoffes berichtet **J. Hoffmann in Chem. Ztg. 1911, 265.**

Über die Herstellung von Bor enthaltenden Metallen und Legierungen siehe **D. R. P. 340 185** und **341 795.**

468. Silicium und Verbindungen (Oxyd, Suboxyd, Halogen-, Stickstoffverbindungen).

Das von **Berzelius** 1823 zuerst dargestellte Element (Si = 28,3) war amorph; es kann in einfacher Weise durch Reduktion von Quarzsand (Kieselsäureanhydrid SiO_2) mit Magnesium gewonnen werden; das kristallisierte Silicium wurde erstmalig von **St. Claire-Deville** und **Wöhler** dargestellt und entsteht im Thermitprozeß oder durch Lösen von amorphem Silicium in geschmolzenem Metall, namentlich Zink oder Aluminium, und folgende Entfernung des Metalls mittels Salzsäure. Man kann auch, ohne den Umweg über das amorphe Element einschlagen zu müssen, Kaliumsiliciumfluorid mit der dreifachen Menge metallischen Aluminiums im Tiegel schmelzen und das Aluminium nach dem Erkalten durch Säure herauslösen.

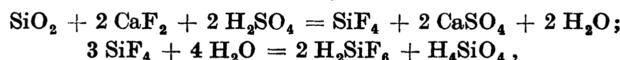
Das amorphe Silicium ist ein braunes, im Gebläse schmelzbares, hygroskopisches Pulver, das krystallisierte Element stellt metallisch glänzende Oktaeder von graphitähnlichem Aussehen dar, ist sehr hart (7), spröde, leitet die Elektrizität wie Graphit und besitzt ein spez. Gewicht von 2,39. — Durch abwechselndes Verreiben von Siliciummehl mit verdünnten Säuren und Alkalien mit zwischenliegenden Wäschen mit destilliertem Wasser erhält man braunes Siliciumhydrosol, das mittels Salmiaklösung in ein plastisches, zur Herstellung von Glühfäden verwendbares Gel übergeführt werden kann.

Das Silicium tritt wie der ihm verwandte Kohlenstoff in seinen Verbindungen ausschließlich vierwertig auf. Von technischer Wichtigkeit sind außer der Kieselsäure (Silicate **[471 ff.]**) die Verbindungen des Elements mit Halogen (Siliciumchlorid, -fluorid) und gewisse Oxyde, vor allem jedoch das Nitrid SiN, erhaltbar durch Erhitzen von Silicium im Stickstoffstrom auf Weißglut, das Carbid (aus krystallisiertem Silicium und Quarz im Kohlentiegel), seine krystallisierte Abart, das Carborundum, eine ungemein beständige, sehr harte (9,5) als Schmirgelersatz dienende Silicium-Kohlenstoffverbindung, und das Siloxikon, ein Gemenge von Siliciumcarbidoxyden Si_2C_2O, das zur Herstellung feuerfester Steine und Gefäße dient **[546]**. Nicht nur diese Verbindungen, sondern auch das Silicium selbst wird neuerdings in großem Maßstabe als Legierungsmetalloid, namentlich für Eisen, verwandt, dem es hohe Säurebeständigkeit verleiht **[120]**.

Das Silicium kann in einer Reinheit von 90—98% gewonnen (der Rest ist Fe und Al) und zu Röhren vergossen werden, die wegen ihres geringen spez. Gewichts (2,5—2,6), der geringen Festigkeit des Materials entsprechend, genügend wandstark sein können und sich durch ihre völlige Widerstandsfähigkeit auch gegen heiße Mineralsäuren auszeichnen. **(Stahl u. Eisen 33, 1066.)**

Zur raschen Herstellung von Silicium- oder Aluminiumchloriden behandelt man die betreffenden Eisenlegierungen, also z. B. 15proz. Siliciumeisen oder 10proz Ferroaluminium mit Chlorgas bei Rotglut und sammelt die übergehenden Gase zur Verdichtung in gekühlten Vorlagen auf. Wenn das Siliciumtetrachlorid durch Eisenchlorid verunreinigt ist, kann man es durch Destillation reinigen, ebenso auch das Aluminiumchlorid durch Destillation mit Eisenspänen. Setzt man dem Ferroaluminium Kochsalz zu, so bildet sich Aluminium-Natriumchlorid. **(H. N. Warren, Chem. News 60, 158.)**

Durch Erwärmen von Sand mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man das glasätzende, an der Luft rauchende Siliciumfluoridgas SiF_4, das beim Einleiten in Wasser unter Kieselsäureabscheidung unter starker Wärmeentwicklung Kieselfluorwasserstoffsäure liefert:



$$SiO_2 + 2\,CaF_2 + 2\,H_2SO_4 = SiF_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O;$$
$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_4SiO_4\,,$$

die auch direkt aus Kieselsäure und Flußsäure erhalten werden kann:



$$SiO_2 + 6\,HF = H_2SiF_6 + 2\,H_2O\,.$$

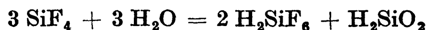
Zur Abscheidung des Fluorsiliciums aus solches enthaltenden Gasen absorbiert man es im Sinne der Gleichung



$$8\,Ca(OH)_2 + 3\,SiF_4 = 2\,CaO \cdot 3\,SiO_2 \cdot 6\,CaF_2 + 8\,H_2O$$

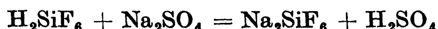
mittels der festen Hydrate der alkalischen Erden, also durch Überleiten des Gases über das zwecks Oberflächenvergrößerung mit Kochsalz gemischte Hydrat. **(D. R. P. 123 885.)**

Zur Gewinnung von Natriumsilicofluorid führt man die bei der Aufschließung natürlicher tertiärer Phosphate zu löslichen primären Phosphaten mittels Schwefelsäure aus dem im Mineral enthaltenen Calciumfluorid und der vorhandenen Kieselsäure gebildete SiF_4 nach der Gleichung



$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_2SiO_3$$

in Kieselfluorwasserstoffsäure über, behandelt die von der Kieselsäure filtrierte wässerige Lösung der Säure mit Natriumsulfat, schleudert das nach der Gleichung



$$H_2SiF_6 + Na_2SO_4 = Na_2SiF_6 + H_2SO_4$$

entstandene Silicofluorid ab und verwendet die enthaltene Schwefelsäure wieder zur Phosphataufschließung. **(A. P. 1 247 165.)**

Zur Gewinnung von Kieselfluornatrium und einem als hydraulisches Bindemittel verwendbaren, Gips und Magnesia enthaltenden Rückstand, erhitzt man Kieselsäure, Flußspat und Magnesiumsulfat im rotierenden Ofen und leitet das entbundene Fluorsilicium in Kochsalzlösung. **(D. R. P. 319 559.)**

Zur Herstellung von Siliciummonoxyd erhitzt man ein Gemenge von 12 Tl. Kohlenstoff und 65 Tl. Kieselsäure, das die Wärmequelle (den Graphitstift) in einem elektrischen Widerstandsofen eben bedeckt, und erhält, besonders beim Arbeiten im Vakuum, ein braunes Sublimat des Monoxydes, das bei Verwendung sehr reiner Ausgangsmaterialien und reinster Graphitstifte neben 91,28% SiO 3,42% Kieselsäure, 2,54% Kohlenstoff, 1% Siliciumcarbid und geringe Mengen Ferrosilicium und Tonerde enthält. Es ist schwerer löslich in Flußsäure und leichter löslich in Alkalilauge als das Dioxyd, verbrennt an der Luft, leitet die Elektrizität schlecht und bildet ein hervorragendes, besonders zum Polieren von Metallen geeignetes Schleifmittel. Die größten Ausbeuten erhält man beim Arbeiten nach der Gleichung



$$2\,SiO_2 + SiC = 3\,SiO + CO; \qquad SiO_2 + C = SiO + CO$$

und bei Temperaturen von 1700—1800°. Das unter dem Namen Monox industriell verwertbare Produkt soll überdies ein wertvoller Farbstoff für gewisse Ölfarben und Rostschutzmittel, auch für Druckerschwärze und keramische Farben sein und dadurch, daß es sich bei der geringsten Reibung stark negativ elektrostatisch lädt, auf Baumwollenzeug ohne Bindemittel gut haften, so daß ein Filtermaterial entsteht, das den Durchgang von Gasen nicht behindert, wohl aber die Krankheitskeime zurückhält. Die Ofenkonstruktion ist in einem kurzen Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 784** beschrieben. **(D. R. P. 189 833.)**

Das von **Wöhler** als Silicon bezeichnete Einwirkungsprodukt von konzentrierter Salzsäure auf Calciumsilicid ist nach der Formel SiH_3O_2 zusammengesetzt, spaltet beim Erhitzen Wasserstoff ab, wobei ein Suboxyd Si_3O_2 als schwarzer Rückstand verbleibt, während bei Belichtung des Silicons ein Oxydationsprodukt, das Leukon, entsteht, das, im Vakuum erhitzt, Wasserstoff und einen braunen Rückstand, vermutlich ein anderes Suboxyd, von der Zusammensetzung Si_3O_4 liefert. **(Hönigschmid, Wiener Monatsh. 1909, 509.)**

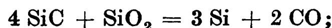
Zur Herstellung der faserigen, völlig unveränderlichen, vor allem nicht hygroskopischen Fibroxmasse erhitzt man in einer aus Ton-Graphit bestehenden Brennmuffel Siliconstücke zum Schmelzen. Nach einigen Stunden ist der hervorragende Wärmeisolierstoff gebildet. Er wiegt pro Liter nur 2,5—3 g, zeigt das spez. Gewicht 1,84—2,20 und schließt 99,5—99,9 Vol.-% Luft ein. **(Erf. u. Erf. 1916, 166.)**

Zur Darstellung von Siliciumnitrid behandelt man Kieselsäure und Kohle in innigem Gemenge bei Gegenwart von Metallverbindungen mit Stickstoff oder stickstoffhaltigen Gasen in gewöhnlichen Feuerungsöfen und erhält so, je nach dem metallischen Zusatz, Siliciumnitrid allein oder im Gemenge mit den Nitriden jener Metalle. **(D. R. P. 234 129.)**

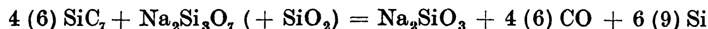
469. Siliciummetall und -legierungen (Metallsilicide und -carbosilicide).

Sainte-Claire Deville und **Caron** erhielten das Silicium in größeren Mengen auf nachstehende Weise: In einem bis zur Rotglut erhitzten Tiegel von feuerfestem Ton verschmilzt man ein Gemenge von 3 Tl. Fluorsilicium-Kalium, 1 Tl. in kleine Stücke zerschnittenem Natrium und 1 Tl. gekörntem Zink. Der erhaltene Zinkregulus findet sich nach dem Erkalten des Tiegels mit langen Nadeln von Silicium durchdrungen, die bei der Lösung des Zinks in Salzsäure zurückbleiben und hierauf noch mit Salpetersäure ausgekocht werden. Die Genannten haben auch erstmalig Legierungen des Siliciums mit Kupfer dargestellt, die mit dem Namen Kupferstahl bezeichnet wurden. Eine sehr harte, weiße Legierung mit 12% Silicium wird erhalten durch Schmelzen eines Gemenges von 3 Tl. Fluorsilicium, 1 Tl. Natrium und 1 Tl. Kupferdrehspänen. **(Dingl. Journ. 147, 119.)**

Zur Gewinnung von metallischem Silicium erhitzt man im Sinne der Gleichungen



$$4\,SiC + SiO_2 = 3\,Si + 2\,CO;$$



$$4\,(6)\,SiC_7 + Na_2Si_3O_7\;(+\,SiO_2) = Na_2SiO_3 + 4\,(6)\,CO + 6\,(9)\,Si$$

80 Tl. Carborund und 60 Tl. reine Kieselsäure im elektrischen Flammbogen von 38—45 Volt Spannung und 500—600 Amp. Stärke und erhält so pro Kilowattstunde 25—35 g reines Silicium in Brocken oder knollenförmigen Aggregaten. Statt der reinen Kieselsäure kann man auch Silicate, am besten saures Wasserglas der Formel $Na_2Si_3O_7$ verwenden, deren Bildung auch im elektrischen Ofen selbst stattfinden kann. **(D. R. P. 108 817.)**

Zur Gewinnung von krystallisiertem Silicium aus Kieselsäure und Kohle setzt man dem Gemenge zum Schutz des entstandenen Siliciums vor Verflüchtigung und zur Vermeidung gleichzeitiger Siliciumcarbidbildung neutrale, saure oder basische Silicate, am besten saures Wasserglas, in der Menge von 6—8 Tl. auf 60 Tl. Quarzmehl und 24 Tl. Kohle zu. Man erhält so ein Produkt von 99% Reingehalt. **(D. R. P. 112 800.)**

Zur Herstellung von Silicium oder Bor in krystallinischer Form mischt man 400 Tl. gesiebte Aluminiumspäne, 500 Tl. Schwefel und 360 Tl. Quarz bzw. je 200 Tl. der Aluminiumspäne

und Aluminiumpulver mit 500 Tl. Schwefel und 250 Tl. einer Borverbindung, setzt auf das Gemisch einige Kubikzentimeter einer Mischung von 9 Tl. Aluminiumpulver und 16 Tl. Schwefel als Zündmittel und bewirkt die Entzündung durch Berührung des Häufchens mit einem glühenden Eisenstab. Nach Auslaugung der erkalteten Schmelze mit Wasser erhält man die Körner des betreffenden Metalloides in krystallinischer Form. **(D. R. P. 147 871.)**

Zur Erzeugung von Silicium auf thermischem Wege bringt man ein Gemenge von 4 Tl. Aluminiumpulver mit 3 Tl. Kieselerde (Silbersand) oder mit Kieselgur im Verhältnis von 8 : 3 durch Bariumsuperoxyd und Magnesium zur Entzündung, wobei im ersteren Falle die Einleitung der Reaktion durch Erhitzen der Masse auf Rotglut eingeleitet werden muß. Dabei kommt die Art der Kieselsäureform insofern in Betracht als Kieselgur und niedergeschlagene Kieselerde die aluminothermische Reaktion durch bloße Zündung ohne Wärmung herbeiführen, während bei Anwendung von Silbersand, wie erwähnt, auf Rotglut vorgewärmt werden muß. Durch Behandlung der Masse mit Chlor erhält man Siliciumtetrachlorid, wodurch die Bildung des Siliciums nachgewiesen ist. **(F. E. Weston und H. R. Ellis, Z. f. Elektrochem. 1909, 101.)**

Zur Herstellung von sauerstoffreien Elementen der Gruppe Silicium, Zirkon, Titan und Bor, auch in zusammenhängenden Stücken, dissoziert man die Nitride, Sulfide oder Phosphide der Elemente in indifferenter Atmosphäre im Strom sauerstoffentfernender Gase, z. B. des Schwefels, Phosphors oder Stickstoffs, bei so hoher Temperatur, daß der Dissoziationsdruck den Partialdruck übersteigt, der Sauerstoff völlig entfernt wird und man nach schneller Abkühlung das reine Metall erhält. Zur Erzeugung möglichst hohen Gesamtdruckes und zur leichteren Erreichung des Partialdruckes und der reduzierenden Wirkung arbeitet man mit einer Beimengung von Ammoniak und erzeugt die indifferente Atmosphäre durch Verflüchtigung der Halogenide oder Hydride jener Elemente oder im Quecksilberdampf, und setzt weiter zur Erniedrigung der Reduktionstemperatur und zur Beförderung der Reduktion Kohle oder kohleabgebende Stoffe in so geringen Mengen zu, daß die Metalle nicht wesentlich verunreinigt werden. Man erhält die Elemente so in reiner, zum Bau verschiedenartiger Gerätschaften geeigneter Form, wobei die Eigenschaft des reinen Bors einen großen elektrischen Widerstand zu besitzen, während Titan und Zirkonium, in weniger hohem Maße auch Silicium, Leiter sind, auf die Anwendbarkeit der Metalle für elektrische Widerstände, Glühkörper usw. von Einfluß ist. **(D. R. P. 292 483.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Legierungsgemenge Wolfram oder ein anderes Metall, dessen Oxyd durch Wasserstoff zu Ende reduziert wird, in genügender Menge zu, so daß es als stromleitender Träger für die weitere Behandlung dienen kann. Man erhält z. B. Fäden oder Stäbe, wenn man das Wolframmetall mit dem entsprechenden Oxyd gemischt und geformt im Ammoniakstrom bei hoher Temperatur sorgfältig völlig nitrifiziert, durch elektrische Heizung im Ammoniakstrom bis zur Dissoziation des eingemengten Nitrides erhitzt und durch schnelle Abkühlung die Rücknitrifizierung der dichtgewordenen Legierung verhindert. **(D. R. P. 293 952.)**

Zur Erzeugung von Metallsiliciden oder Metallcarbosiliciden erhitzt man Metalloxyde mit Siloxycon (Siliciumoxydcarbid) oder mit amorphem oder krystallinischem Siliciumcarbid (Carborundum) unter Zusatz von Flußmitteln (Kryolith, Kochsalz, Borax, Aluminiumverbindungen, Soda usw.), ferner, wenn sauerstoffreiche Metalloxyde zur Anwendung gelangen, unter weiterem Zusatz von Kohle im elektrischen Ofen. Man erhält so verhältnismäßig leicht schmelzbare, wenig oxydierbare, sehr dichte und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähige Silicide der verschiedensten Erdalkali- und Schwermetalle (Barium, Calcium, Aluminium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Wolfram, Titan, Vanadium, Zirkon), die wegen ihrer bedeutenden Härte zur Herstellung von Schleifsteinen und weiter metallurgischen Zwecken dienen können. **(D. R. P. 210 216.)**

Mangansilicium und Kupfersilicium $SiMn_2$ bzw. $SiCu_2$ erhält man durch Erhitzen des betreffenden Metalloxydes mit Kieselsäure und Kohle im elektrischen Schmelzofen als harte, spröde, metallisch glänzende Legierungen. **(Vigouroux, Compt. rend. 121, 771 und 122, 318.)**

Zur Herstellung eines elektrischen Widerstandsmateriales verschmilzt man Silicium und 5% Tellur unter einer Calciumcarbonatdecke zur Bildung von kieselsaurem Kalk, der als Schlacke wirkt, und erhält so eine Legierung, deren Widerstand jene des Siliciums um das 3—5fache übertrifft, ohne daß sie eine besondere Sprödigkeit zeigt. **(A. P. 923 152.)**

Ein elektrischer Widerstand besteht nach **D. R. P. 328 584** aus dünnen Kohlen- oder Metallschichten, die auf einer nichtleitenden Unterlage mit einem bei hoher Temperatur erhärtendem Harz wie Bakelit, Resinit u. dgl. befestigt sind.

Über Widerstandsmaterialien mit variablen Temperaturkoeffizienten siehe **H. Körber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1402.**

Eine zur Herstellung von Martin-, Elektro- und Tiegelstahl geeignete Legierung enthält neben 50—55% Silicium 18—22% Calcium, 12—15% Eisen und 4—5% Aluminium höchstens 1,25% Kohlenstoff und Spuren von Fremdstoffen und eignet sich gleichzeitig als Desoxydations- und Entschwefelungsmittel. **(Chem. Zentr.-Bl. 1920, II, 669.)**

Eine direkt aus 5% Nickel enthaltendem Garnierit erschmolzene Ferrosilicium-Nickellegierung mit einem Gehalt von rund 16% Eisen, 47% Silicium, 31% Nickel, 3% Aluminium, 3% Kupfer, 1% Mangan, 0,5% Magnesium und 0,02% Phosphor oxydiert sich fast gar nicht, ist sehr flüchtig und wird ebenso wie eine aus einem 26% Nickeloxyd enthaltendem Mineral gewonnene Legierung mit 26% Eisen, 8% Silicium, 64% Nickel und 1% Kohlenstoff für die Stahlfabrikation verwendet. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 179.)**

470. Silicium-Kohlenstoffverbindungen. Carborundum und Abarten.

Über die Technologie des Carborundums siehe die ausführliche Abhandlung von **O. Mühlhäuser** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 485 u. 637.**

Das in Österreich unter dem Namen Carborundum (**D. R. P. 76 629**) bzw. in Amerika und Deutschland als Carborit bekannte Siliciumcarbid wurde gleichzeitig von **Acheson** und **Moissan** durch Verschmelzen eines Gemenges von Koks, Quarzsand, Sägespänen und Kochsalz im elektrischen Widerstandsofen (der Lichtbogenofen ist zu heiß) hergestellt. Das Siliciumcarbid fand zunächst nur als Schleifmittel, feuerfestes und Elektrodenmaterial, als Stahlzusatz (Reduktionsmittel) und zur Siliciumgewinnung Anwendung und erst später, nachdem es **F. Bölling** 1904 gelungen war, auch geformte Körper herzustellen (vgl. **Egly, D. R. P. 177 252**), gelang die Einführung der Silicium-Kohlenstoffverbindung auch in Gebiete, die ihm bis dahin verschlossen waren.

Eine genaue Beschreibung des ursprünglichen Carborundprozesses von **A. Kohn** findet sich in **J. Soc. Chem. Ind. 1897, 863.**

Die Beschreibung des Verfahrens und der Ofenkonstruktion zur Herstellung des Carborunds findet sich in **D. R. P. 85 197.**

Zur Erhitzung gelangt ein inniges Gemenge von 20 Tl. Kohle, 29 Tl. Sand, 5 Tl. Salz und 2 Tl. Sägemehl oder einem anderen Fasermaterial. Das grobgekörnte Gemisch wird um einen Kern aus feuerbeständigem Material angehäuft, das dem Stromdurchgang einen geringeren Widerstand entgegensetzt als das zu behandelnde Gemisch, so daß der Kern den Betriebsstrom leicht aufnimmt und als hitzebeständiges Hitzeerzeugungsmittel wirkend, den Grundstock bildet, von dem die Kristallisation der Carborundkristalle ihren Ursprung nimmt. Bei Anwendung von Anthracit oder einer anderen reichlich Gase entwickelnden Kohlenart wird die Erhitzung der Masse wesentlich beschleunigt, wodurch der Stromverbrauch eine bedeutende Einschränkung erfährt. (**D. R. P. 85 197.**)

Arbeitet man bei der Herstellung des Siliciumcarbids im elektrischen Ofen unter Druck, z. B. von 4 Atm., so erhält man mehr als die doppelte Menge Carbid und keinen Graphit; überdies erscheint das Produkt in blauschwarzen, gut ausgebildeten, zum Teil durchscheinenden Krystallen, während ohne Druck kleine, schwarzgraue Krystalle resultieren. (**D. R. P. 302 154.**)

Reinstes Carborundum erhält man nach **Tone** durch Verschmelzen von Siliciumcarbid mit einem Zusatz von Kohle nach **A. P. 992 698** und **1 013 700**, während andere Carborundumarten, hergestellt nach den Verfahren von **Acheson, Talbot, Engels** und **Fritz Gerald** (letztere Verfahren sind Vorläufer der Achesonmethode), zum Teil ein glasartiges Bindemittel enthalten, wodurch die das reine Carborundum auszeichnenden guten Eigenschaften des niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, seiner verhältnismäßig geringen Dichte, seines guten Wärmeleitungsvermögens und seines Widerstandes gegen chemische Agentien teilweise herabgesetzt werden. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 680.**)

Die fortlaufende Erzeugung von Carborundum in einem besonders konstruierten elektrischen Ofen aus feuerfestem Material ist in **A. P. 965 142** beschrieben.

Das unter dem Namen Silundum bekannte Handelsprodukt wird durch Silicieren entsprechend geformter Kohle im elektrischen Ofen im Siliciumdampf gewonnen, der aus Sand und Koks bei hoher Temperatur erzeugt wird. Man kann die in amorphes Carborundum oder in eine Mischung von Kohle und Sand eingebetteten Kohlenstücke im elektrischen Ofen entweder ganz silicieren oder sie auch nur mit einem Überzug von Silicium in beliebiger Stärke überziehen und erhält so ein Füllmaterial für elektrisch geheizte Herde, die glühende Kochstellen haben wie Kohlenherde. Auch sonst eignet sich diese besondere Form von Siliciumkohlenstoff für die verschiedensten Zwecke, z. B. als Elektrodenmaterial zur Herstellung elektrolytischer Bleichlaugen. Das Silundum zeigt entsprechend seiner Bildung als Zwischenprodukt zur Herstellung des Carborundums die Carbideigenschaften des letzteren und unterscheidet sich von ihm nur in den physikalischen Eigenschaften. (**F. Bölling, Chem. Ztg. 1908, 1104.**)

Kryptol ist hingegen eine körnige Widerstandsmasse, die aus Kohle, Carborundum und Silicaten besteht und lose zwischen den Elektroden aufgeschichtet wird.

Man kann Silundum entsprechend den beiden Gleichungen



$$SiO_2 + 2\,SiC = 3\,Si \cdot 2\,CO \quad \text{und} \quad SiO_2 + 2\,C = Si \cdot 2\,CO$$

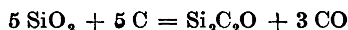
mit Siliciumcarbid oder mit Kohlenstoff herstellen, letztere Methode ist wegen des billigeren Materials geeigneter. Der zur Schmelze dienende Schamotteofen soll möglichst luftdicht verschlossen sein, um die Oxydation des gebildeten Siliciums durch eintretende Luft zu verhindern, und es sind auch weiter noch eine Anzahl von Ausführungsmaßnahmen zu beachten, die in einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 762** kurz erwähnt sind. Man arbeitet bei Temperaturen über 1300°, wobei sich bis 1800° die schiefergrüne Verbindung Si_4C_4O, über 1800° die stahlgraue Modifikation bildet, die mit Carborund die gleiche chemische Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften zeigt. Längeres Erhitzen über 2200° führt zu einer Zersetzung des Produktes unter Graphitabscheidung. Silund ist ein guter Elektrizitätsleiter (verbunden mit einem negativen Temperaturkoeffizienten), bei Temperaturen bis 1100° widerstandsfähig gegen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, wird von Borax, sauren Sulfaten, Chloraten, Nitraten, Kryolith und Schwefel beim Schmelzen nicht angegriffen, dagegen von geschmolzenen kohlensauren und

ätzenden Alkalien bei Gegenwart von Luft, ebenso wie von Bleioxyd oder Natriumsuperoxyd beim Schmelzen zersetzt. (Siehe **A. Tucker** und **A. Lowy,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 106.)**

Silit II, der im wesentlichen aus Siliciumcarbid SiC besteht, wird nach Angabe des **D. R. P. 257 468** in folgender Weise gewonnen: Durch Mischung von Silicium und Kohlenstoff stellt man Formkörper her und fügt zum Plastischmachen Kolophonium oder Paraffin hinzu, dann wird die Masse in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd oder Kohlensäure auf 1400—1500° erhitzt. Anscheinend vereinigt sich hierbei das Silicium mit Kohlenoxyd gemäß der Gleichung $Si + CO + C = SiCO + C$. Erhitzt man nun weiter auf 1600—1700°, so verbindet sich der freie Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der Verbindung SiCO, entweicht als Kohlenoxyd und es entsteht ein im wesentlichen aus Siliciumcarbid bestehendes Material: $SiCO + C = SiC + CO$. Dasselbe Produkt Silit erzeugen Gebr. Siemens in Berlin durch Pressen eines innigen Gemenges von Silicium, Siliciumcarbid und Glycerin und folgendes Erhitzen der Stäbe auf hohe Temperatur. Silit wird wegen seiner Härte und Beständigkeit, selbst bei Temperaturen bis zu 1400°, mit Erfolg in der Beleuchtungsindustrie verwendet. **(H. Großmann, Chem. Ind. 36, 304.)**

Über eine weitere Abart des Siliciumcarbids mit Namen Corundum, das 97,4% Tonerde, 1,38% Titansäure, 0,9% Kieselsäure und 0,32% Eisenoxyd enthält, siehe **C. J. Brockbank, J. Chem. Soc. Ind. 39, 41.**

Das Siloxikon ist eine Zufallsentdeckung, ebenso wie das Carborundum. Letzteres fand **Acheson** als er Versuche zur Herstellung künstlicher Diamanten ausführte, die Bildung des graugrünlichen Siloxikons von der wechselnden Zusammensetzung Si_2C_2O bis Si_7C_7O wurde, ebenfalls von **Acheson,** in Carborundöfen festgestellt, die ungenügend geheizt waren. Das äußerst feuerbeständige Produkt, das durch saure oder basische Schlacken ebensowenig angegriffen wird wie durch Feuergase oder flüssige Metalle, sogar von Flußsäure nur langsam gelöst und erst bei 1470° in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre erhitzt und auch da nur oberflächlich zersetzt wird, dient besonders als Ersatz des teuren Graphits und des schwer zu behandelnden Chromeisens als Auskleidungsmaterial von Öfen für metallurgische Zwecke. Man gewinnt es fabriksmäßig in großen Carborundumöfen, mit breiten, großflächigen Graphit- oder Retortenkohleelektroden durch Elektrolyse eines Gemenges von Sand, Koks und die Auflockerung bewirkenden Sägespänen in Mengenverhältnissen, die der Gleichung



$$5\,SiO_2 + 5\,C = Si_2C_2O + 3\,CO$$

entsprechen, bei einer Temperatur nicht über 2800°, da sonst Zersetzung des Produktes in Silicium, Carborundum und Kohlenstoff stattfindet. **(F. Krell, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 591.)** Am besten arbeitet man mit einer Spannung von 85 Volt und 500 Amp., bis die Stromstärke auf 600 Amp. steigt, und hält die Schmelze dann mit dieser Stromstärke neun Stunden. **(D. R. P. 160 101.)**

Die beiden Carborundabarten des reinen Siliciumcarbids Refrax und Silfrax unterscheiden sich durch die Masse der gebildeten Kristalle, die in letzterem Produkt wesentlich geringer ist. Man erhält sie aus Kohlenstoff und Siliciumcarbid oder geformtem Kohlenstoff, der durch Einwirkung von im elektrischen Ofen bei großer Hitze erzeugten Siliciumdämpfen in Carborund umgeformt wird. Das Handelsprodukt Carbofrax wird durch Verbindung kristallisierter Siliciumcarbidkörner mittels besonderen feuerfesten Tones gewonnen. Diese Produkte übertreffen alle sonstigen feuerfesten Steine in der Wärmeleitfähigkeit und der Festigkeit so bedeutend, daß die Siliciumcarbidpräparate trotz ihres hohen Preises in kurzer Zeit alle anderen feuerfesten Materialien verdrängt haben werden. **(S. C. Linbarger, Zentralbl. 1919, II, 344.)** Vgl. **[546].**

Schließlich bereitet man aus dem Siliciumcarbid künstlichen Graphit oder auch Siliciummonoxyd (Monox SiO) **[468]** im elektrischen Vakuumofen und gewinnt so ein lockeres Pulver, das als Auskleidematerial für keramische Öfen und als Isoliermasse für Elektricität und Wärme dient. **(F. Böck, Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 361.)** Vgl. **Bd. II [540].**

Natürliche und künstliche Silicate.

Kieselsäure und Silicate.

471. Allgemeines; Kieselgur, Bimsstein, Traß, Tuff und Ersatz.

Deutschl. Kieselgur (Quarz) 1/2 1914 E.: 207 721; A.: 789 101 dz.

Rieke, R., Die Arbeitsmethcden der Silicatchemie. Braunschweig 1917. Heft 37 aus „Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik". — Krätzer, H., und Andés, L., Wasserglas und Infusorienerde. Wien und Leipzig 1907. — Mieleitner, K., Die technisch wichtigen Mineralstoffe. München 1919.

Das Silicium kommt in freiem Zustande in der Natur nicht vor, zählt jedoch zu den verbreitetsten Elementen der Erdrinde dadurch, daß es an Sauerstoff gebunden den Hauptbestandteil vieler Gesteine bildet. Man teilt die Silicate ein in die ursprünglichen Anhydrosilicate, zu denen

die Gruppen der Feldspate, des Granats, Epidots, Olivins gehören, und in die aus jenen hervorgegangenen Hydrosilicate (Zeolithe, Galmei, Serpentin, Glimmer, Chlorit, Ton), die zum Unterschied von den Anhydrosilicaten nicht eigentlich gesteinsbildend auftreten, aber in mächtigen Lagern vorkommen. Sämtliche Silicate können nach **Groth** als Abkömmlinge der Ortho- und der Metakieselsäure $Si(OH)_4$ bzw. $SiO(OH)_2$ aufgefaßt werden, deren polymere und verschiedenartig anhydrifizierte Verbindungen die Grundlage des vielgestaltigen Silicatreiches bilden.

Die wichtigste Verbindung ist das Kieselsaureanhydrid SiO_2, das als Quarz mit seinen Abarten Amethyst, Bergkristall, Rauchtopas usw. kristallisiert, als Opal und Hyalith amorph in der Natur vorkommt und künstlich durch Glühen der Hydrate ebenfalls kristallisiert oder amorph (je nach der Temperatur) gewonnen werden kann. Ein technisch wertvolles Kunstprodukt ist auch das geschmolzene, fälschlich als „Glas“ bezeichnete Quarzglas.

Von den natürlich vorkommenden Kieselsäureverbindungen ist außer dem im Kap. [512] erwähnten weißen Ton, einem von Sand und Carbonaten freiem Tonerdesilicat $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, noch die Kieselgur (Tripel, Polierschiefer), eine Anhäufung mikroskopischer Kieselpanzer von Radiolarien, Spongien und Diatomeen, zu erwähnen, ein in mächtigen Lagern in Japan, Nordamerika, Ungarn, Böhmen usw. vorkommendes Mineral, das als Putz- und Poliermittel, Wärmeisoliermasse, Nitroglycerinaufsaugungsmittel, ferner zur Wasserglas-, Ultramarin- und Emaillefabrikation dient.

Zum Aufschließen der Silicate im Kleinen eignet sich nach **W. Hempel, Z. f. analyt. Chem. 52, 86** vor allem das Bariumcarbonat, mit dem es gelingt, in kleinen Platintiegeln, allerdings bei mindestens 1360°, in 10—15 Minuten $^1/_3$ seines Gewichtes an Feldspat, Topas oder Andalusit völlig zu zersetzen. Das Verfahren hat überdies den Vorteil der leicht möglichen Abtrennbarkeit des Baryts.

Die Gewinnung der Kieselgur in kalifornischen Lagern durch Mahlen, Schlämmen, Trocknen, ferner ihre Verwendungsmöglichkeiten und Untersuchungsmethoden beschreibt **P. A. Boeck** in **Metallurg. Chem. Eng. 12, 109.**

Über den Wert der Kieselgur für chemisch-technische Zwecke schreibt **P. M. Grempe** in **Seifens.-Ztg. 43, 691.** Vgl. **K. Giesenhagen, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 181, 191 u. 201.**

Ausführliche Mitteilungen über die Verwendung der Infusorienerde finden sich nebst weiteren Literaturangaben in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1870, 318.**

C. Puscher weist im **Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1333** auf die vielfache Verwendungsmöglichkeit der Infusorienerde hin, besonders als Zusatz zum Modellierton oder zu der Harzmasse, die zur Bereitung von Siegellack dient. In diesem Falle bewirkt die Kieselgur in höherem Maße noch als Gips und Schwerspat, die man sonst dem Siegellack zuzusetzen pflegt, daß das geschmolzene Harz nicht zu schnell abtropft. Ebenso wird auf die Vorzüge der Kieselgur als Poliermittel, Schleifmittel, Zusatz zum Formsand usw. hingewiesen. Vgl. **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1872, 460.**

Außer zur Herstellung von Metallputzpomaden und Wärmeschutzmassen dient die Kieselgur auch zur Herstellung von porösen, säurebeständigen Steinen. Zur Wärmeisolierung für bis zu 150° heißes Material kann das Silicat mit Korkmehl gemischt werden, wenn Körper, die 500° heiß werden, gegen Wärmeausstrahlung geschützt werden sollen, empfiehlt **J. B. Peregrin** ein geformtes, getrocknetes Gemisch von 1 Volumenteil Gur und 3 Volumenteilen Korkabfall mit etwas Gips und Wasser bis zur Veraschung des Korks vorsichtig zu brennen. Die Masse, von der geringen Dichte 0,460, wirkt vorzüglich isolierend und bildet den Grundkörper der Wärmeschutzmasse. Sie eignet sich auch zum Füllen der Absorptionskammern für bei der Schwefelsäurekonzentration entweichende Gase zur Aufnahme der letzten Reste mitgerissener Säure. **(Zentralbl. 1919 II, 739.)**

Über die Anwendung von Kieselgur in der metallurgischen Industrie zur Herstellung von Isolierschichten in Transportgefäßen für heiße Metalle, Öfen, Regeneratoren und anderen Vorrichtungen, bei denen es auf Wärmeisolierung nach außen ankommt, siehe **Metallurg. Chem. Eng. 1917, 54.**

Neuerdings verwendet man zur Auskleidung von Öfen und Feuerungsstätten am Orte der Gewinnung (Kleinasien) entsprechend zugeschnittene Kieselgurblöcke, da die aus Infusorien- und Molererde durch Brikettierung hergestellten Ziegel unmittelbar nicht verwendbar sind. **(Tonind.-Ztg. 44, 718.)**

Über die Herstellung gebrannter Ziegel aus Moler, das ist eine speziell an manchen Meeresküsten, z. B. jenen von Dänemark, in großen Lagern vorkommende Diatomeenerde, die geringe Wärmeleitfähigkeit der Ziegel, die sie zu Kesseleinmauerungen und zu Zwischendeckeneinlagen von Gebäuden geeignet macht, siehe **H. Fischer-Möller, Tonind.-Ztg. 1910, 680 u. 711.** Diese Molererde ist ihrer Zusammensetzung nach und auch wegen ihres ganzen Verhaltens, trotzdem sie etwas weniger Kieselsäure und etwas mehr Tonerde und Eisenoxyd enthält, ein völliges Analogon der Kieselgur.

Über die Vorbehandlung der Kieselgur durch Tränkung mit einer Tanninlösung und folgende Behandlung mit Milch in der Siedehitze und über Verwendung dieser caseinhaltigen Kieselgur als Grundmaterial für Farbstoffe verschiedenster Art siehe **D. R. P. 248 619.** Die so vorbereitete Kieselgur, die naturgemäß bedeutend mehr Farbstoffe absorbieren kann als in rohem Zustande, wird insbesondere in der Tapetenindustrie als Farbstoffträger verwendet.

Zum Enteisnen von Kieselgur erwärmt man das Material mit etwa 13grädiger Salzsäure in Form eines flüssigen Breies auf etwa 80°, filtriert und wäscht die Kieselgur neutral. **(D. R. P. 286 240.)**

Zum Weißbrennen von Kieselgur tränkt man das Material mit 15grädiger Wasserglaslösung und brennt die zu Formstücken gepreßte Masse bei etwa 900°. Das nicht gesinterte Material wird so ohne besondere Verminderung der gewünschten Porosität schneeweiß. **(D. R. P. 297 884.)**

Die an sich hygroskopische Kieselgur kann nach **D. R. P. 313 563** durch Mischen mit mehr als dem gleichen Gewicht geschmolzenen Hartpechs feuchtigkeitsbeständig gemacht werden.

Wasserfeste Kieselgur, die sich zum Ausfüllen von gegen Wärme, Kälte, Feuchtigkeit und Schall zu schützenden Hohlräumen eignet, erhält man nach einem ähnlichen Verfahren jedoch unter Aufwand von nur 2% des Gurmateriales an Hartpech nach **D. R. P. 329 410.**

Zur Erzeugung wasserfester Formstücke aus Kieselgur versieht man die grobgekörnte Gur unter ständiger Bewegung mit einem Überzug von Hartpech und preßt die Masse in Formen. **(D. R. P. 323 240.)**

Ein feuerfestes Wärmeisoliermittel gewinnt man nach **A. P. 1 404 438** durch Einpressen eines mit gesättigter Chlormagnesiumlösung befeuchteten Gemisches von 30 Tl. Magnesia und 70 Tl. Infusorienerde in Formen. Siehe auch **Bd. II [540].**

Bimsstein besteht aus Kieselsäure, Tonerde, Kali und Natron und stellt die Schaumform der Lavamasse dar, die durch strömende Gase während der Erstarrung in jenen glasigen Zustand übergeführt wurde. Verwendung findet das Material in ursprünglicher Form oder gemahlen als Holzschleifmittel, Metallpoliermittel, zum Schleifen von Farben- und Lacküberzügen, als Seifenfüllmittel und in der Hautappretur; denselben Zwecken dient auch das Kunstprodukt, das in zwei verschiedenen Härtegraden hergestellt wird.

Zur Herstellung von Kunstbimsstein drückt man einen Bimsstein-Leimlösungsteig in Formen und läßt die Stücke an der Luft trocknen. Künstliche Erwärmung darf beim Trocknen nicht angewendet werden, sonst wird die Masse zu hart und, anstatt bei der Verwendung das Holz glatt zu schleifen, reibt sich die Masse selbst glatt und erfüllt daher ihren Zweck nicht. **(Polyt. Notizbl. 1861, Nr. 13.)**

Zur Herstellung von künstlichem Bimsstein für Schleifzwecke wird natürlicher Bimssand nach **D. R. P. 129 294** mit verdünnter Alkalilauge zu einem Brei eingekocht, aus dem man durch plötzliche Erhitzung das Wasser austreibt um die Masse porös zu machen.

Die von Malern benutzten künstlichen Bimssteine sind vielfach nur Mischungen von feingemahlenem Bimstein, Kaolin und Kaliwasserglas, denen man ev. entsprechende Schmelzflüsse zusetzt, worauf die in Formen gegossene Masse nach dem Erhärten entweder direkt oder nach dem Brennen verwendet wird. **(Techn. Rundsch. 1912, 16.)**

Zur Herstellung künstlicher Tuffsteine verarbeitet man 8—9 Tl. feinen Bimssteinmehles aus Bimssteinabfall mit 1 Tl. Kalk zu einem dünnen Mörtel, in den man größere Stücke Bimsstein einrührt, worauf die Masse in Formen gegossen und nach dem Erhärten mit Bimssteinpulver eingestaubt wird. **(Techn. Rundsch. 1908, 507.)**

Nach **D. R. P. 36 000** stellt man künstlichen Traß her durch Erhitzen von Sand mit 5 bis 10% Soda oder Pottasche in konzentrierter, wässeriger Auflösung zur lebhaften Rotglut, worauf das glühende Produkt in kaltes Wasser geworfen und nach Entfernung des Wassers zu staubfeinem Pulver vermahlt wird. Durch Mischen mit gelöschtem Kalk erhält man einen sehr guten hydraulischen Kalk.

472. Kolloidale und feinzerteilte, amorphe Kieselsäure.

M. Reimann wies schon in **D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 28** auf die hohe Adsorptionsfähigkeit gefällter kolloidaler Kieselsäure hin und benützte ihre Eigenschaft, Farben zu fixieren, zur Darstellung von gefärbtem Streusand, zu Anstrich- und Tapetendruckfarben und für die Zwecke der Färberei, letzteres in der Weise, daß er auf der mit Wasserglas getränkten Faser mittels Säure Kieselsäure fällte und dann erst in das Färbebad einging. — Vgl. **Bd. III [149].**

Bei der Herstellung der kolloidalen Kieselsäure nach **Graham** durch Dialysierung eines Gemenges von verdünnter Wasserglaslösung mit der äquivalenten Menge Säure wird der in der Kieselsäurelösung verbleibende Säure- bzw. Alkalirest nur außerordentlich langsam abgegeben, und zwar wird das Chlor bei Verwendung von Salzsäure nach 1—3 Wochen, das Alkali erst nach 4—6 Wochen völlig extrahiert. Wendet man überdies nicht sehr stark verdünnte Lösungen an, so tritt, da die reine Kieselsäure sehr wenig wasserlöslich ist, bei Konzentrationen über 1,8% Gelatinierung ein, die sich jedoch vermeiden läßt, wenn die völlig dialysierte Flüssigkeit mit einem Tropfen Alkali oder Säure versetzt wird. **(E. Jordis und E. H. Kanter, Z. f. anorg. Chem. 35, 16.)** Die gegen Wasser dialysierte, mit überschüssiger Salzsäure versetzte Natriumsilicatlösung läßt sich durch Kochen bis auf 12% Kieselsäuregehalt konzentrieren, ohne daß sich das Gel ausscheidet. Eine auf 9% konzentrierbare kolloidale Kieselsäurelösung, die den Vorzug hat alkalifrei zu sein, gewinnt man durch Einleiten von mit Stickstoff verdünntem Siliciumtetrachloriddampf in Wasser und folgende Dialysierung der Flüssigkeit zur Entfernung der Salzsäure.

Zur Herstellung kolloidaler Kieselsäure fällt man eine Lösung von Natriumsilicat mit Salzsäure, bringt die gallertige Flüssigkeit, die noch einen Teil der Kieselsäure gelöst enthält, zur Trennung von Salzsäure und Kochsalz in einen Dialysator und erhält, da nur die genannten Stoffe durch die Membran hindurchgehen, eine etwa 2proz. Lösung von Kieselsäure. Sie eignet sich zur Bindung von Stoffen, die sich in flüssiger Form befinden, adsorbiert z. B. Farbstoffe und läßt sich in Nahrungs- und Genußmitteln bzw. Nährpräparaten verarbeiten. **(D. R. P. 263 388.)**

Zur Herstellung von Kieselsäure in höchst feinzerteilter Form zerstäubt man Alkalisilicatlösung im Kohlensäurestrom in besonderer in der Schrift beschriebener Apparatur. Die zugleich gebildete Bicarbonatlösung wird nach Abtrennung der ausgeschiedenen, staubfreien Kieselsäure auf Carbonat oder auf Ätzlauge verarbeitet, die man kochend auf Sand, Kieselgur oder Feuersteinpulver unter einem Druck von 8 Atm. einwirken läßt, worauf die erhaltene Silicatlösung wieder zerlegt wird. **(D. R. P. 256 803.)**

Zur Herstellung der zum Reinigen von Flüssigkeiten dienenden völlig geruch- und geschmacklosen kolloidalen Kieselsäure fällt man verdünntes Alkalisilicat mit Kohlensäure und wäscht den gebildeten Niederschlag mit kohlensäurehaltigem Wasser nach. **(D. R. P. 320 846.)**

Zur Herstellung löslicher, chemisch reiner Kieselsäure elektrolysiert man Alkalisilicatlösungen in dem Anodenraum einer Zelle mit einem Diaphragma, das das gleichzeitige Hindurchwandern von Alkali und Kieselsäure verhindert. Das Diaphragma wird zweckmäßig aus einer Mischung von Carborund und Korund nach **D. R. P. 274 039** hergestellt. Man arbeitet mit perforierten, an der Diaphragmawand anliegenden Elektroden zuerst mit geringer Spannung und schließlich zur Beseitigung der letzten Alkalispuren mit einer Spannung von 60—70 Volt. Die so erhaltene Kieselsäure ist völlig alkalifrei, wird nun zur Entfernung der vorhandenen Spuren von Mineralsäuren und Kohlensäure (herrührend von der Herstellung der Alkalisilicate) noch anodisch gereinigt und ist dann chemisch rein und bei geeigneter Aufbewahrung haltbar. **(D. R. P. 283 886.)**

Über Verfahren der Elektroosmose zur Trennung adsorbierter kolloidaler löslicher oder feinverteilter Körper von den ihnen als Träger dienenden Stoffen (z. B. amorphe Kieselsäure von Salzen) bzw. zur elektroosmotischen Entwässerung pflanzlicher, tierischer und mineralischer Stoffe unter Druck bzw. Herstellung trockener Pulver aus flüssigen weichen oder schmierigen Stoffen durch Aufsaugung mittels Tonerdehydrates oder einer oder der anderen Substanz, die aufsaugefähig ist und sich wie das elektropositive Kolloid verhält, siehe **D. R. P. 265 628, 266 825, 263 454 (Zusatz zu 252 370), 266 971, 258 189,** u. a.

Nach einer Abänderung der Verfahren der **D. R. P. 265 628** u. **266 825** erleichtert man den Durchgang träge wandernder Substanzen durch das Diaphragma dadurch, daß man durch Rühren die Bildung von die Wanderung beeinträchtigender Schichten an den Diaphragmen verhindert und die Substanz deren Wirkungsbereich nähert. **(D. R. P. 295 043.)** — Vgl. [378].

Zur Gewinnung reiner ab- und adsorptionsfähiger Kieselsäure fällt man Wasserglas mit Formaldehyd, wäscht die erhaltene Gallerte sorgfältig aus und trocknet sie, wobei noch etwa vorhandener Aldehyd sich verflüchtigt. Statt des letzteren soll man auch Phenole verwenden können. **(D. R. P. 279 075.)**

Zur gleichzeitigen Gewinnung von gefällter amorpher Kieselsäure und schwefelsaurem oder schwefligsaurem Alkali fällt man Wasserglaslösung mit saurem, schwefelsaurem oder schwefligsaurem Alkali und erhält so sehr reine Kieselsäure, von besonders hoher Ab- und Adsorptionsfähigkeit. **(D. R. P. 290 530.)**

Zur Erhöhung der Klebkraft von Wasserglaslösung behandelt man sie mit wasserlöslichen Zink- oder Cadmiumsalzen, die die Ausscheidung einer bei längerer Behandlung quellenden und in eine leimartige Flüssigkeit übergehenden Gallerte bewirken. Chlorzink, das man zusetzt, erhöht so nicht nur die Bindekraft des Wasserglases ganz erheblich, sondern es bewahrt die Masse auch wegen seiner starken Hygroskopizität vor zu schnellem Eintrocknen. **(D. R. P. 318 516.)**

Zur Vergrößerung des Volumens von Wasserglas zu Klebezwecken setzt man ihm bis zu einer Verdünnung von 25% konzentrierte Salzlösung zu, die eine kolloidale Kieselsäurelösung ergibt, deren Klebkraft nicht geringer ist als jene des Wasserglases selbst. **(J. D. Malcolmson, Zentralbl. 1920, IV, 45.)**

Über ein kollodiumartiges Produkt mit anorganischer Grundlage und die Bereitung löslicher kolloidaler Kieselerde siehe **E. J. Reynolds, Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 336.**

Die amorphe Kieselsäure läßt sich auch statt der bisher verwendeten Kieselgur dazu verwenden, um Flüssigkeiten aller Art, auch hygroskopische Substanzen, Extrakte, Balsame, Fette oder Wachse in staubfeine Pulver überzuführen; man erhält so staubfeine, staubende, jedoch nicht zusammenballende Pulver. **(D. R. P. 229 141.)**

S. a. die Abschnitte: Reinigungs-, Schmiermittel, Seifenersatz im III. Bd.

473. Achat, Onyx, Chalcedon usw.

Liesegang, R. E., Die Achate. Dresden und Leipzig 1915.

Der Achat ist fein geschichteter Chalcedon und besteht demzufolge aus verschieden porösen und gefärbten und je nach der Durchlässigkeit auch verschieden färbbaren Lamellen. Abwechselnd weiß und farbig geschichtete Abarten heißen Onyx, im engeren Sinne, wenn die Abstufungen schwarz und weiß abwechseln, sonst Chalcedonyx (grau), Karneolonyx (rot), Sardonyx (braun) usw.

Die Hauptindustrie findet sich in Oberstein, Idar, woselbst auch die brasilianischen und indischen Steine geschliffen werden.

Eine alte Vorschrift zum Färben von Carneolen, Chalcedonen und verwandten Steinarten lautet nach **Dingl. Journ. 108, 446**: Die gut abgewaschenen und abgetrockneten Steine werden in Honig gelegt, der mit Wasser verdünnt wird, und in einem Topf 14 Tage lang in heißer Asche digeriert. Hierauf werden die Steine herausgenommen, abgewaschen und in einem anderen Topf mit Vitriolöl angesetzt; das Gefäß wird mit einer Schiefertafel zugedeckt und in heiße Asche gestellt. Manche Steine erscheinen schon nach einigen Stunden gefärbt, andere erst nach 24 Stunden; manche nehmen gar keine Färbung an. Schließlich werden die Steine aus dem Vitriolöl herausgenommen, abgewaschen, getrocknet, geschliffen, in Öl gelegt und zuletzt mit Kleie abgerieben. Durch dieses Verfahren werden die hellgrauen Streifen dunkler bis schwarz, manche rote Farben werden in ihrer Farbe erhöht. Der Honig dringt in die porösen Stellen des Steines ein und wird dann im Innern durch die Schwefelsäure verkohlt. Ein schönes Citronengelb erhält man, wenn man die Steine während 14 Tage mit Salzsäure auf mäßige Temperatur erhitzt, Blau in allen Abstufungen wird durch Imprägnieren mit gelbem Blutlaugensalz und späteres Kochen in Eisenvitriollösung erzielt; glüht man die bloß mit Eisenvitriol imprägnierten Steine, so werden sie rot, während man durch Imprägnierung mit Chromsäure- oder Nickellösungen grüne Färbungen erhält. Durch bloßes Erhitzen oder Brennen verändern manche Achate ihre lichtblaue oder graue Farbe in Milchweiß und Gelb, häufig geht auch Braun in ein schönes Rot über, doch erfordert die Ausführung dieser Steinfärbearbeiten große Erfahrung.

Um Achate blau zu färben imprägniert man sie mit Berlinerblau und schwefelsaurem Kupferoxydammoniak. Ein anderes Blau wird durch Einlegen der Steine in eine Kupferlösung und später, nachdem sie mit derselben imprägniert sind, in Ätzammoniakflüssigkeit erzeugt. Längeres Einlegen der Steine ist Bedingung zur Erzeugung der Farben; Steine, die an ihrer Oberfläche poröser sind als andere, färben sich schneller und auch mit einer anderen Nuance. Aus den bräunlichgelb gefärbten Achaten werden durch Brennen die Carneole und Sardonyxe erzeugt; nach dem Brennen werden die Steine 8—14 Tage lang in Schwefel- oder Salpetersäure gelegt, wodurch sie an Weiße, Glanz und Schärfe der Umrisse vorteilhaft gewinnen. Auch springen die Steine nach dem Brennen beim Schlagen in jeder beliebigen Richtung, was vor dem Brennen nicht der Fall ist. **(Nöggerath, Dingl. Journ. 121, 230.)**

Zur Nachahmung der auf natürlichen polierten Achaten häufig vorkommenden dentritischen Zeichnungen zeichnet man mit Silbernitratlösung allein, mit Alaunlösung oder mit Kienruß und Weinstein gemengt auf den Stein, wiederholt evtl. nach dem Trocknen den Auftrag und erhält so rötliche bzw. violette Färbungen. Gold in Königswasser gelöst gibt lichtbraune Töne. Weiße und undurchsichtige Zeichnungen erhält man mit einer Auflösung von Wismut in Salpetersäure. Alle diese Farben sind echt gegen Wasser und Säuren, mit letzteren behandelt, verschwinden sie zwar scheinbar, beim Trocknen an der Sonne erscheinen sie jedoch wieder. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 74.)**

Nach D. R. P. 90 098 stellt man künstlichen Achat oder Onyx in der Weise her, daß man roh zugeschnittene Alabasterstücke zunächst trocken erhitzt, dann mit einer Lösung von Kaliumbichromat oder Alaun imprägniert, trocknet, schleift, wieder erhitzt, in erhitztem Zustande der Äderung entsprechend mit Farbe versieht und dann poliert.

Zur Umwandlung von Achat in Onyx werden die geschnittenen Kunstgegenstände nach D. R. P. 12 767 zur Entfernung des Eisens und anderer Verunreinigungen zunächst in Salpetersäure gelegt, dann getrocknet und so lange gebrannt, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist. Dann legt man die Steine in eine Lösung von 200 g Ätzkali in 1 l Wasser, wäscht sie nach völliger Imprägnierung ab, behandelt ev. zur Erzielung rein milchweißer Farbe noch einmal mit derselben Ätzkalilösung, legt die Achate nun in kalte Salpetersäure, wäscht ab, trocknet langsam und brennt schließlich. Die rein weißen Gegenstände lassen sich nur in ihrer äußeren Schicht beliebig färben, während die innere Schicht rein weiß bleibt. Nach Zusatz D. R. P. 12 787 kann dieses Verfahren auch lokal angewendet werden, so daß beim folgenden Färben nur die mit Ätzalkali behandelten Stellen keine Farbe annehmen.

474. Wasserglas. Literatur, Allgemeines, Herstellung, Verwendung. — Silicatbäume.

Deutschl. Wasserglas 1/2 1914 E.: 1136; A.: 85 079 dz.

von Fuchs, J. N., Bereitung, Eigenschaften und Nutzanwendung des Wasserglases, mit Einschluß der Stereochromie, mit einem kurzen Auszuge aus Fr. Kuhlmanns Abhandlungen über die Anwendung der löslichen, kieselsauren Alkalien, zur Härtung poröser Kalksteine, in der Malerei, beim Druck usw. München 1857. — Bernhard, L., Das Wasserglas, seine Darstellung und Anwendung. Berlin 1893. — S. a. Lit. **[471]**.

Eine Abhandlung über die Zusammensetzung, Fabrikation und Verwendung von Wasserglas und die nötigen Fabrikationsanlagen von **O. Maetz** findet sich in **Chem.-Ztg. 1918, 569 u. 582.**

Wasserglas ist je nach der Bereitung ein stark alkalisch reagierendes Gemisch mehr oder weniger kieselsäurereicher Verbindungen der allgemeinen Formel $K_2SiO_3 + x\,SiO_2$ bzw. $Na_2SiO_3 + x\,SiO_2$ und besteht durchschnittlich aus 1 Tl. Na_2O auf 2—4 Tl. SiO_2, so daß man aus ihm

auf wässerigem Wege kristallisierte Natriumsilicate nicht erhalten kann. Es kann entweder auf nassem Wege oder nach der Schmelzmethode hergestellt werden. Die Verdampfungsmethode, bei der Alkalichloride verflüchtigt und zusammen mit überhitztem Wasserdampf durch glühende Kieselerde in kieselsaure Alkalien und Chlorwasserstoff gespalten werden, kommt praktisch nicht in Betracht. Nach dem Schmelzverfahren erhitzt man Quarzpulver, Pottasche oder Soda und Holzkohlenpulver und löst die erkaltete Schmelze in kochendem Wasser. Nach der nassen Methode, die wesentlich geringere Anlagekosten erfordert und überall Anwendung findet, wo Infusorienerde billig zu haben ist, löst man diese unter einem Druck von 7—8 Atm. in starken Alkalilaugen.

Über die von **W. Pukall** unterschiedenen zwei verschiedenen Arten von Alkalisilicaten, die auf dem Wege des Schmelzens bzw. unter dem Einfluß gespannten Wasserdampfes auf die Schmelzprodukte entstehen, siehe **Ber. 49, 397.**

Über die Wasserglasfabrikation auf dem Schmelzwege berichtet **H. Knoblauch, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 250.**

Das Druckkochverfahren bei Herstellung des Wasserglases aus Feuerstein und Ätzlauge wurde von **Ransome** in die Industrie eingeführt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 202.)**

Über die Darstellung von Wasserglas auf nassem Wege nach **J. v. Liebig** siehe **Dingl. Journ. 143, 210.** 74 Tl. rohe calcinierte Soda werden in 5 Tl. kochendem Wasser aufgelöst und mit 56 Tl. trockenem, gelöschtem Kalk oder 42,5 Tl. gebranntem, mit Wasser zum Brei angerührtem Kalk gekocht. Zu der auf 1,5 spez. Gewicht verdampften Lauge werden in kochendem Zustande nach und nach 120 Tl. vorher fein zerrriebener Infusorienerde hinzugesetzt. Die erkaltete Lösung ist das verlangte Wasserglas. Das trockene Natronwasserglas besteht aus 73 bis 74% Kieselsäure und 27,1—24,65% Natron. Vgl. das Verfahren von **Buchner, Dingl. Journ. 143, 45,** ferner **142, 367** und **222, 363.**

Die Herstellung von Wasserglas aus Melasseentzuckerungslaugen, Torfmehl und Sand unter Zusatz von schwefelsaurem oder salpetersaurem Alkali zwecks Oxydation der organischen Substanz beim folgenden Erhitzen der feuchten Masse im Schmelzofen ist in **D. R. P. 30 193** beschrieben.

Neben schwefelhaltigem Öl gewinnt man das Wasserglas, wenn man bituminöse Kieselgur mit Alkalien zum Schmelzen erhitzt. **(D. R. P. 346 237.)**

Die Herstellung von Wasserglas durch Umsetzen eines gemahlenen Gemenges von Sand, Salz und Kohle mit der nötigen Menge Schwefelsäure und Verschmelzen des erhaltenen Produktes nach völliger Entbindung der wiederverwendbaren Salzsäure ist in **D. R. P. 89 776** beschrieben.

Zur Herstellung von Wasserglas in unmittelbar gebrauchsfertigem Zustande preßt man Wasserdampf evtl. in Gegenwart von Luft in das geschmolzene, strahlig verteilte Natriumsilicat ein. **(D. R. P. 210 885.)**

Zur Darstellung von Wasserglas erhitzt man eine evtl. mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührte Mischung von feinem Sand und Kochsalz oder Glaubersalz im Autoklaven unter Druck 4—6 Stunden auf 400—600° und gewinnt zugleich Salzsäure-, bei höherem Druck Chlorgas bzw. Schwefelsäureanhydrid, die nach Beendigung der Umsetzung abgeblasen werden. **(D. R. P. 257 826.)**

Um klare Wasserglaslösung zu erhalten wird empfohlen, die in einem durchbrochenen Behälter hoch aufgeschichteten Wasserglasstücke durch gespannten Dampf zu erweichen und mittels zerstäubten Wassers ununterbrochen unter beständiger Abführung der Lösung abzuspülen, so daß sich die abfließende Lösung ständig anreichert. **(D. R. P. 52 570.)**

Zur Herstellung einer sehr reinen Wasserglaslösung von beliebig bestimmbarer Konzentration behandelt man das bis zur Sinterung erhitzte Gemenge von kieselsäurehaltigem, sonst für vorliegenden Zweck nicht verwendbarem Material (Kieselgur, Kaolin, Ton) mit einer kalten wässerigen Lösung von Alkalichlorid und Ammoniak. Zur Sinterung des Materials mischt man es mit der halben Gewichtsmenge Borsäure und übergießt es dann in dunkelrot glühendem Zustande im geschlossenen Gefäß (zur Vermeidung von Ammoniakverlusten) mit einer Lösung von 1—2 Tl. Kochsalz und 2 Tl. Ammoniak in 40 Tl. Wasser. Die vom rückständigen Material abgegossene Wasserglaslösung ist sehr rein und konzentriert, eine schwächere Lösung gewinnt man weiter durch Auslaugen des Rückstandes. **(D. R. P. 226 791.)**

Nach **E. P. 151 339** und **163 877** setzt man zur Gewinnung leichtlöslicher Alkalisilicate einer aus Kieselsäure und Alkali hergestellten Silicatlösung 10% einer in einem besonderen Gefäß hergestellten fein verteilten Kieselsäure zu.

Alle konzentrierten Wasserglaslösungen werden übrigens durch Alkohol gefällt, während die kieselsäureärmeren ölartige und in Wasser leichtlösliche Niederschläge bilden.

Zur Bereitung des flüssigen Wasserglases aus festem (z. B. aus käuflichem) Pulver kocht man gleiche Gewichtsteile trockenes, zerstoßenes Kali- und Natron-Wasserglas mit 6—8 Tl. Wasser $^1/_2$ Stunde übergossen und verdünnt die noch heiße Lösung mit soviel heißem Wasser, daß die Lösung ein spez. Gewicht von 1,25 zeigt, oder, was dasselbe besagt, ein Glas, in dem 100 Tl. Wasser Raum finden, muß 125 Tl. Wasserglaslösung fassen können. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 78.)**

Zur Erzeugung baumartiger Salzgebilde wirft man kleine Fragmente wasserlöslicher Salze, wie Eisenchlorür, Eisenchlorid, Kobaltchlorür, salpetersaures Uranoxyd, schwefelsaures Manganoxydul, salpetersaures Kupferoxyd und Kupferchlorid, gleichzeitig oder nacheinander in 22grädige,

in einem hohen Zylinder befindliche Wasserglaslösung. Man erhält so Kieselverbindungen in auffallendster Gestalt und in den prachtvollsten Farben, die sich unbegrenzt lange in ihrer Gestalt und Farbe aufbewahren lassen, wenn man die Silicatbäume vor Erschütterungen bewahrt. **(Böttger, Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 1291.)**

Anwendung findet das Wasserglas in der Seifenfabrikation als Füllmittel, zu Anstrichzwecken für sich oder in Farbkompositionen für Holz- und Mauerwerk, zur feuersicheren Imprägnierung, zur Herstellung künstlicher Steine, zur Erzeugung von Glasuren auf Keramiken und Metallen, für Kitte und Harzleime, zur Meerschaumimitation als mineralisches Kollodium, bei der Papierfabrikation, zu Verbandzwecken in der Heilkunde, in der Textilindustrie, zum Carbonisieren, Bleichen und Waschen der Wolle, in der Färberei und Zeugdrucktechnik und zum Konservieren von Eiern im Haushalt. **(C. Stiepel, Seifenfabr. 1911, 3, 31, 28** u. **101;** vgl. **F. Mylius** bzw. **E. Jordis, Sprechsaal 1908, 140** bzw. **155,** und **Marquart, Dingl. Journ. 140, 441.)** S. d. Register.

Über Anwendung von Wasserglas, zur Verkieselung der Bausteine, Färbung der Steine, zur Malerei, als Anstrich zusammen mit Permanentweiß, als Anstrich auf Holz, Malerei auf Glas mit einer Mischung von Wasserglas und Permanentweiß, als unzerstörbare Tinte (Mischung aus Holzkohlenpulver und Wasserglas), für den Zeugdruck usw., siehe die Angaben von **Kuhlmann** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 346. — Vgl. Bd. III [203].**

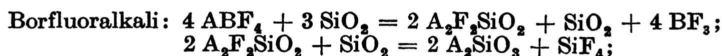
In Deutschland wurden 1907 etwa 18 000 t Wasserglas erzeugt.

475. Feste Alkalimeta- und -polysilicate. Wasserglaspulver.

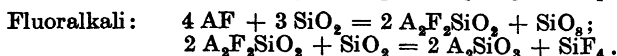
Die Fabrikation des mit 9 Mol. Wasser kristallisierenden Kalinatriummonosilicates (als Alkasil im Handel) beschreibt **F. J. G. Beltzer** in **Rev. Gen. Chim. 1909, 285.**

Zur Herstellung kristallinischer Silicate der Alkalimetalle erhitzt man die in genauem Verhältnis zusammengeschmolzenen Mischungen aus Kieselsäure und Kalium- bzw. Natriummetall in einer Bombe mit gewissen Mengen Wasser und kühlt sie mit Inhalt nach längerem Verweilen bei einer bestimmten Temperatur plötzlich ab. In **J. Am. Chem. Soc. 36, 215** beschreibt **G. W. Morey** die Eigenschaften der so gewonnenen kristallisierten Produkte. — Mit Sicherheit bekannt ist nur das Metasilicat Na_2SiO_3 vom Schmelzpunkt 1007°.

Zur Herstellung von Alkalisilicat glüht man Kieselfluoralkali oder Fluoralkali mit Kieselsäure, fängt das entweichende Fluorsilicium in Wasser auf und spaltet es so in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Am besten geht man von dem durch Umsetzung von Alkalisalz mit Borflußsäure oder Flußsäure leicht erhaltbaren Borfluor- oder bzw. Fluoralkali aus, dampft die wässerige oder auch alkoholische Lösung ein, trocknet den kristallinischen Rüchstand bei 40—50° und glüht das weiße Pulver dann im Gemenge mit Kieselsäure. Die Prozesse vollziehen sich nach den Gleichungen:



Borfluoralkali: $4\,ABF_4 + 3\,SiO_2 = 2\,A_2F_2SiO_2 + SiO_2 + 4\,BF_3;$
$2\,A_2F_2SiO_2 + SiO_2 = 2\,A_2SiO_3 + SiF_4;$



Fluoralkali: $4\,AF + 3\,SiO_2 = 2\,A_2F_2SiO_2 + SiO_2;$
$2\,A_2F_2SiO_2 + SiO_2 = 2\,A_2SiO_3 + SiF_4.$

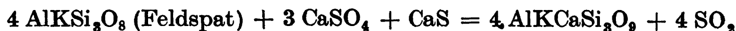
(D. R. P. 73 641 und **73 949.)** Man kann nach dem Zusatzpatent das Glühgemisch durch Beimischung von sauerstoffabgebenden bzw. -aufnehmenden Gasen zur erhöhten Reaktion bringen. **(D. R. P. 87 473.)**

Zur Herstellung von Silicaten erhitzt man 3 Tl. Quarzsand oder die entsprechende Menge Feldspat mit 1 Tl. Schwefelnatrium und 5 Tl. Natriumsulfat:



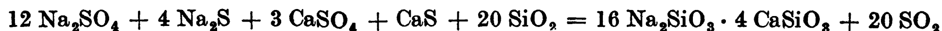
$$4\,SiO_2 + Na_2S + 3\,Na_2SO_4 = 4\,Na_2SiO_3 + 4\,SO_2$$

oder verwendet statt des letzteren andere Alkali- oder auch Erdalkalisulfate und erhält dann, auch bei Ersatz des Schwefelnatriums durch Pyrite, nach der Gleichung



$$4\,AlKSi_3O_8\ (\text{Feldspat}) + 3\,CaSO_4 + CaS = 4\,AlKCaSi_3O_9 + 4\,SO_2$$

die für die Glasindustrie wichtigen Silicate bzw. Doppelsilicate, die etwa die Zusammensetzung



$$12\,Na_2SO_4 + 4\,Na_2S + 3\,CaSO_4 + CaS + 20\,SiO_2 = 16\,Na_2SiO_3 \cdot 4\,CaSiO_3 + 20\,SO_2$$

oder:



$$3\,Na_2SO_4 + CaS + 4\,SiO_2 = 3\,Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 + 4\,SO_2$$

zeigen. **(D. R. P. 87 562.)**

Das zur Gewinnung von Natriumpolysilicat verwendete Verfahren läßt sich durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse auch zur Erzeugung von reinem Metasilicat verwenden. Glüht man z. B. ein Gemenge von 71 Tl. Sulfat, 30 Tl. Sand und 24 Tl. Kohle in einer Steingutretorte, so verbrennt der überschüssige Schwefel zu schwefliger Säure und man erhält Natriumpolysilicat und Natriumsulfid, das bei stärkerem Erhitzen in zugeleitetem Wasserdampf in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff zerfällt, wobei aus dem erhaltenen Alkalioxyd bzw. Alkalihydroxyd das Metasilicat entsteht. **(D. R. P. 125 388.)**

Zur Herstellung von Alkalimetasilicaten unter Vermeidung des Schmelzprozesses erhitzt man Quarzsand mit 20grädiger Natronlauge eine Stunde unter Druck von 25—30 Atm. auf 200

bis 300° oder mit dünnerer Lauge entsprechend länger, filtriert die nach Beendigung abgelassene Lösung, dampft sie zur Trockne und erhält bei der folgenden Trocknung bei 175—200° die amorphen Alkalisilicate als schneeweiße spröde Masse. **(D. R. P. 244 779.)**

Zur Reindarstellung des Natriumsilicates sollte man das gewöhnliche Wasserglas nach **D. R. P. 14 182** mit Äther, nach **D. R. P. 12 732** mit Alkohol fällen und das ausgeschiedene Silicat durch Pressen und Trocknen in handelsfähige Form bringen.

Zur Gewinnung von leichtlöslichem festen Alkalisilicat trocknet man 6 Tl. des direkt vom Schmelzofen kommenden Alkalisilicates mit 1 Tl. Wasser kurze Zeit bei 100—120° ein. Das gepulverte Produkt ist leicht transportierbar und verhält sich in wässeriger Lösung wie flüssiges Wasserglas. **(D. R. P. 103 407.)**

Zur Gewinnung von leichtlöslichem Alkalisilicat erhitzt man konzentrierte Wasserglaslösung mit festem Wasserglas auf hohe Temperatur und erhält so ein konzentriertes, festes Produkt, das sich zur Herstellung von Silicatdünger in streufähiger Form eignen soll. **(D. R. P. 108 400.)**

Zur Gewinnung von trockenem, in Wasser leicht löslichem Alkalisilicat verdampft man zerstäubte Alkalisilicatlösung nur so lange, bis sie aus dem flüssigen, eben in den festen Zustand übergegangen ist. **(D. R. P. 126 794.)**

Zur Gewinnung von löslichem Natriumsilicat bläst man mittels eines Luftstromes Wasserglaslösung in fein zerstäubter Form von unten nach oben in einen 60—92° warmen Raum. **(A. P. 1 198 203.)**

Zur Überführung von Alkalisilicatlösungen in trockene, staubförmige, leichtlösliche Produkte bringt man sie in heißem, zähflüssigem Zustande nach **D. R. P. 249 222** durch plötzliche Druckentlastung in Form eines feinen Staubes mit kalter Luft in Berührung.

Flockiges, leicht wasserlösliches Natriumsilicat erhält man nach **A. P. 1 403 556** auf einer ähnlich wie die Milchtrocknungsapparate gebauten, im Vakuum laufenden Trockentrommel, von der die dünne Schicht des abgeschiedenen Silicates stetig abgeschabt wird.

Zur Gewinnung von Wasserglaspulver setzt man der käuflichen Lösung 10—18% calciniertes Glaubersalz zu, das unter Aufnahme des Wassers der Lösung in krystallisiertes Salz übergeht. Wenn der Gehalt an Sulfaten schädlich ist, trocknet man die Lösung einfach ein, statt sie mit Glaubersalz zu behandeln. **(Seifens.-Ztg. 46, 205.)**

476. Sog. Quarzglas. Allgemeines, Herstellung, Verwendung.

Deutschl. Quarz (Kieselgur) $^1/_2$ 1914 E.: 207 721; A.: 789 101 dz.

Einen vollständigen Überblick über das Quarzgut und Quarzglas, die Entwicklung der Fabrikation, die Eigenschaften und Verwertungsmöglichkeiten gewährt die mit zahlreichen Literaturangaben versehene Arbeit von **A. Voelker** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1857 u. 1874.**

Über den Stand der Quarzglasindustrie im Jahre 1912 berichtet eingehend, an Hand beigebrachter Zeichnungen, **A. Pohl** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1845.** Besprochen werden nach einem historischen Überblick: die Erzeugung des Quarzglases in besonderen Öfen, die Eigenschaften des Produktes und die Verwendung des als Vitreosil im Handel befindlichen Quarzgutes, besonders in der Industrie der anorganischen Säuren und zur Herstellung von Laboratoriumapparaten und elektrolytischen Gefäßen.

Über die moderne Fabrikation der Quarzgläser siehe die Arbeit von **B. A. Katz** „Quarzguttechnik" in **Techn. Rundsch. 1913, 293.** — Über Quarzsteine siehe Kap. [544].

Über den verschiedenen Grad der Schmelzbarkeit der einzelnen Quarzsorten siehe **C. Bischoff, Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 270.**

Durchsichtiges Quarzglas aus Bergkrystall erweicht erst bei 1500°, das undurchsichtige Sandglas schon tiefer, beide werden durch längeres Erhitzen auf 1000° trüb (Entglasung, Krystallbildung). Der Wert des neuen Gerätematerials beruht auf seiner Unempfindlichkeit gegen schroffen Temperaturwechsel, sein Hauptnachteil ist die Unbeständigkeit des heißen Quarzes gegen Schmelzen, besonders alkalischer oder alkalichloridhaltiger Flüsse, auch feuerflüssiger Phosphorsäure. Ebenso greifen Metalldämpfe, reducierende Stoffe anderer Art und Metalloxyde das Quarzglas an, so daß es wohl Porzellan- und Kaliglastiegel, nicht aber in allen Fällen Platin ersetzen kann. Gegen Säuren, mit Ausnahme von Flußsäure, ist das Quarzglas beständig.

Beim Gebrauch von Quarzglasgefäßen ist sorgfältig darauf zu achten, daß sie vor dem Erhitzen stets sorgfältig gereinigt werden, da sonst infolge anhaftenden Staubes bei späterem längeren Erhitzen schon bei 300° oberflächliche Entglasung eintritt. Die Tiegel werden zweckmäßig mit Alkohol abgewaschen, da Fingerspuren oder fettige Stellen beim folgenden Glühen trüb werden.

Außer zur Herstellung säure- und temperaturwechselbeständiger Gefäße dient das Quarzglas zur Erzeugung der Wandungen von Quecksilberlampen, die an ultravioletten Strahlen reiches Licht aussenden. Das aus dem Schmelzfluß erstarrte Quarzglas ist zwar weniger brechend als natürlicher Quarz (α-Quarz), jedoch ebenso durchlässig für ultraviolette Strahlen.

Die Fabrikation von reinem, transparentem Quarz in Frankreich und seine Anwendungen, besonders zur Herstellung der Quarz-Quecksilberdampflampen, bespricht **J. Gallois** in **Bull. Soc. d. encour 118, 205.**

Quarzglas läßt sich nicht sprengen wie Glas, sondern nur mittels Carborundum-Dreikantfeilen schneiden. Zum Blasen kann nur das Knallgasgebläse dienen, doch gelingt es auch dann nicht sehr dünnwandige Gefäße herzustellen, da das Material bei der hohen Temperatur in dünner Schicht verdampft.

Eine Schmelzart des Quarzglases im elektrischen Ofen mit Kernwiderstand ist in **A. P. 1 375 657** beschrieben.

Die Erschmelzung von Gläsern aus Kieselsäure oder aus anderen hochfeuerfesten und für sich verglasbaren Oxyden einzeln oder in Mischung im Vakuum ist in **D. R. P. 322 956** beschrieben.

Verfahren und Apparate zur Herstellung von Gegenständen aus Quarzglas sind in **D. R. P. 255 594, 258 351, 250 265** und **256 659** beschrieben.

Ein Vorläufer des Quarzglases ist in dem Produkt des **D. R. P. 153 503** zu erblicken, das man durch Erhitzen eines geformten Gemenges von Quarzsand und Erdölrückstand oder Stärkekleister oder einem anderen Bindemittel im elektrischen Lichtbogen erhält.

Zur Herstellung von Quarzglas schmilzt man Quarzsand oder Kieselerde, zerschlägt die Schmelze, erhitzt die Stücke abermals und bringt sie schnell in kaltes Wasser, wodurch die Masse gegen Wärmeänderungen unempfindlich wird. **(D. R. P. 157 464.)**

Homogene Quarzglasstücke erhält man durch schnelles Einwerfen der allmählich auf 500° angewärmten Brocken in den weißglühenden Raum des elektrischen Ofens.

Das elektrische Quarzschmelzverfahren **zur Herstellung von Quarzglas beschreibt O. Vogel in Elektrochem. Zeitschr. 18, 121, 181 u. 218.**

Ein Schmelzofen mit Tiegeln aus Quarzgut und völliger Innenauskleidung aus demselben Material zur Verwendung in der Metallgießerei ist in **D. R. P. 308 308**, ein Verfahren zum Erschmelzen von Quarzrohren im elektrischen Lichtbogen in **D. R. P. 310 831** beschrieben.

Verfahren zum Erschmelzen von Hohlkörpern oder Gegenständen aus Quarz mittels des elektrischen Lichtbogens, der in der Beschickung selbst erzeugt wird, und die zum Schutz der Kohleelektroden zu treffenden Maßnahmen sind in **D. R. P. 315 539** und **317 421** beschrieben.

Über die Quarzschmelze, die Eigenschaft des flüssigen Quarzes, selbst Leiter für den Arbeitsstrom zu sein, und über die direkte Verarbeitbarkeit des geschmolzenen wasserhellen Quarzgutes, die Anordnung der Apparatbestandteile und die theoretischen Grundlagen des Prozesses siehe **O. Vogel, Elektrochem. Zeitschr. 18, 121, 181** u. **218.** (Vgl. **H. Bueler de Florin, ebd. S. 271.)**

Zum elektrischen Schmelzen von Quarz setzt man, um die Verunreinigung der Schmelze und das Springen der geformten Gegenstände zu verhüten, während der Schmelzung dem Quarz Siliciumcarbidpulver oder ein anderes, bei der Schmelztemperatur mit Kieselsäure weder mechanisch noch chemisch reagierendes Pulver zu. Dieses Pulver wird am besten auf einer feuerfesten Unterlage muldenförmig angebracht, worauf man den Quarz in der so geschaffenen Mulde schmilzt. **(D. R. P. 288 417.)**

Zur Herstellung gasundurchlässiger Gegenstände aus Quarz oder ähnlichen schwerschmelzbaren Körpern erzeugt man auf den im elektrischen Ofen verfertigten geblasenen oder gepreßten Gegenständen, und zwar auf der inneren wie auf der äußeren Oberfläche ohne neue Erhitzung auf Schmelztemperatur unter Einwirkung einer Hitzequelle Hochglanzglasur. **(D. R. P. 319 895.)**

Ein Verfahren der Erschmelzung von Gläsern aus Kieselsäure oder anderen hoch feuerfesten und für sich verglasbaren Oxyden einzeln oder in Mischung ist in **D.R.P. 322 956** beschrieben.

477. Siloxyd-, Tonerde-, hochkieselsäurehaltige und Titan-Gläser.

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des reinen Quarzes gegen Temperaturunterschiede und um ihn für ultraviolette Strahlen durchgängiger zu machen, verschmilzt man den als Lampenwandung bestimmten Quarz mit geringen Mengen der Oxyde des Zirkons oder Titans. **(D. R. P. 254 864.)**

Der Gehalt des Quarzglases an Zirkonoxyd soll mit einem Optimum der Widerstandsfähigkeit bei 1% des Zusatzes zwischen 0,1—2,5% liegen; bei starker thermischer Beanspruchung schützen 0,5, darnach 1% Zirkonoxyd am besten gegen Entglasung. Ähnlich wirken in mechanischer Hinsicht und besser noch in thermischer Hinsicht 0,1—2,0%, optimal 0,5%, Titanoxyd. Der Erweichungspunkt des Zirkonglases liegt nur 16° über jenem des reinen Quarzglases (1734°), doch deformiert sich das Zirkonglas bedeutend langsamer.

Über diese Siloxyd-, das sind Quarzgläser, die schwer schmelzbare saure Oxyde enthalten — im Gegensatz zu unseren gewöhnlichen Gläsern, die aus Kieselsäure und basischen Oxyden bestehen — siehe **F. Thomas, Chem.-Ztg. 1912, 25.** Die Siloxydgläser, die man durch Verschmelzen von reiner Kieselsäure mit Zirkon- oder Titanoxyd herstellt, sind im Gegensatz zu den gewöhnlichen durchsichtigen Quarzgläsern (auch zu dem englischen Fabrikat „Vitreosil") unempfindlich gegen die Oxyde der Schwermetalle und metallischen Erden, natürlich auch gegen die eigentlichen Alkalien, und besitzen dennoch alle Vorzüge des Quarzglases, insbesondere seine Schwerschmelzbarkeit und seine Beständigkeit gegen Säuren. Das aus reiner

geschmolzener Kieselsäure hergestellte Quarzglas zeigt beim Erhitzen auf 1550° geringere Entglasungserscheinungen als die Siloxydgläser, welche Titan- und Zirkonoxyd enthalten. **(A. C. Michie, Chem.-Ztg. 37, 589.)** Zu dem genau entgegengesetzten Ergebnis führten die Untersuchungen von **F. Thomas, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, I, 113.**

Nach **B. A. Katz** ist es ganz unberechtigt, diese Schmelzflüsse als Titan- bzw. Zirkonglas zu bezeichnen, um so mehr, als in dem Quarzgut nur Spuren der beiden Elemente Titan und Zirkon vorhanden sind. Überdies ist die Möglichkeit der Quarzschmelze Metalloxyde zuzusetzen schon in dem aus dem Jahre 1904 stammenden Patent von **Askenasi** ins Auge gefaßt. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 135**; vgl. **Sprechsaal 46, 176, Techn. Rundsch. 1913, 293** und **W. Borchers** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 232.)**

In **Ö. P. Aufgeb. v. 30. VI. 11** wird eine Glasmasse beschrieben, die im wesentlichen aus den in der Natur in reinem, wasserfreiem Zustande vorkommenden Oxyden des Siliciums und Titans mit oder ohne Zirkonoxyd besteht.

Leichter schmelzbares, gleichmäßiger färbbares und bequemer bearbeitbares Glas erhält man durch Verschmelzen eines Glassatzes mit bis zu 25% der Gesamtmenge Titanoxyd bei so hoher Temperatur, daß die Titansäure chemisch gebunden wird. **(A. P. 1 362 917.)**

Zur Herstellung eines gegen chemische und thermische Einflüsse sehr widerstandsfähigen Glases verschmilzt man reine, wasserfreie Kieselsäure (Quarz) nach **F. P. 432 786** mit hochschmelzenden Oxyden von saurem Charakter (Aluminium, seltene Erden, Chrom, Wolfram, Uran usw.).

Ein stark isolierendes Glas wird nach **F. Primke, Dingl. Journ. 225, 174** hergestellt aus 1 kg reinstem Quarz, 188 g festem Ätzkali, 83 g festem Ätznatron, 484 g Mennige und 1,8 g arseniger Säure.

Nach **A. P. 1 369 988** verschmilzt man zur Herstellung einer Glasmasse 100 Tl. Kieselsäure, mindestens 20 Tl. Soda und nicht weniger als 6 Tl. von Oxyden zweiwertiger Metalle.

Zur Herstellung von säure- und feuerfesten Körpern durchtränkt man Kieselerde, Quarz, Sand oder andere aus Kieselsäure bestehende Stoffe nach der Formung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, erhitzt die Formlinge dann auf Temperaturen, bei denen sich nur das aus den entstandenem Kieselfluornatrium gebildete Fluorsilicium verflüchtigt, das zum Wiedergebrauch als Kieselfluorwasserstoffsäure in Wasser aufgefangen werden kann, worauf man die Körper weiter und höher erhitzt, bis auch das entstandene Fluornatrium übergeht. Das Verfahren verläuft nach der Gleichung



$$Na_2Si_4O_9 + H_2SiF_6 = Na_2SiF_6 + 4\,SiO_2 + H_2O\,.$$

(D. R. P. 216 514.)

Nach **D. R. P. 242 455** vermengt man bei der Herstellung von Schmelzflüssen aus Quarz das Ausgangsmaterial mit Siliciumpulver und erreicht so, ebenso wie durch den Zusatz pulverförmigen Aluminiums zu Aluminiumoxydschmelzen, daß die in der Schmelze entstehenden Sauerstoff- und Stickstoffgasblasen von den zugesetzten Stoffen unter Bildung von Aluminium- bzw. Siliciumoxyd und -stickstoff aufgenommen werden. Zu ähnlichen Resultaten gelangt man durch Einleiten von Sauerstoff in geschmolzenes Silicium, wobei ein Steigen der Temperatur über 1850° durch Einwerfen kleiner Quarzstücke vermieden werden muß, oder durch Verbrennung von Silicium- oder Aluminiummethyl- oder -äthylverbindungen mit Sauerstoff, worauf die sich bildenden Oxyde zu durchsichtigen Schmelzflüssen verarbeitet werden.

Ein besonders widerstandsfähiges Glas, das schroffen Temperaturwechsel verträgt, wird nach einem patentierten Verfahren hergestellt aus 4—10% Antimonoxyd, 15—25% Borsäure, 1—4% Soda und 80—61% Kieselsäure. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 912.)**

Nach **E. P. 152 780/1919** erhitzt man zur Herstellung unzerbrechlichen Glases ein Gemisch von fein zerteilter kieselsäurehaltiger Masse und gepulvertem Glas soweit, daß bloß das Glas schmilzt und die Masse mehr oder weniger zähe wird. Sie läßt sich nun rollen oder bei weiterer Verflüssigung in Formen gießen und bildet ein biegsames, auf Metall haftendes Material, das sich zur Herstellung von elektrischen Leitern und Wärmeleitern eignet.

Das durch besondere Eigenschaften ausgezeichnete Pyrexglas enthält einer Analyse von **O. Lecher** zufolge 80,71% Kieselsäure, 10,47% Borsäure, 3,55% Tonerde, 4,14% Natriumoxyd, 0,70% Calciumoxyd und 0,57% Magnesiaoxyd. Diese Gläser, die nach den Angaben des **F. P. 533 136** einen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als 0,000004 und eine Wärmeleitfähigkeit von 0,028 besitzen, werden besonders zur Anfertigung von Küchengeräten, Bratpfannen, Kochtöpfen usw. verwandt, da sie sehr schwer zerbrechen, sogar wenn sie auf den Fußboden auffallen; sie können auf direktes Feuer gesetzt werden ohne zu zerspringen. Das Glas ist außerordentlich schwer schmelzbar und dürfte nur in sehr heiß gehendem Ofen unter Zusatz besonderer Läuterungsmittel hergestellt werden können. Verfasser empfiehlt die Aufnahme der Fabrikation des Glases in Deutschland, da es sich nicht nur als Material für Einsiedegläser, Badewannen und Einkochkessel, sondern auch für die chemische-Industrie zum Eindampfen von Schwefelsäure, zum Calcinieren von eisenfreiem Sulfat und namentlich zur Herstellung durchsichtiger Druckgefäße eignen dürfte. **(Chem.-Ztg. 1922, 469.)**

Auch in dem sog. Silexglase, einem ähnlichen Erzeugnis, kann man wie in emaillierten Eisenpfannen oder Gefäßen aus hitzebeständigem Ton kochen und braten. **(Chem. Ztg. 1922, 155.)**

Über neue Glassorten schreibt **Allemann** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1922, 82.**

Glas.

478. Allgemeines, Einteilung, Widerstandsfähigkeit, Prüfung.

Deutschl. Glas(-waren) $^1/_2$ 1914 E.: 73 879; A.: 1 040 501 dz.

Technisches Glas ist ein lösungsartiges, bei gewöhnlicher Temperatur starres, lichtdurchlässiges Schmelzgemenge, der Hauptsache nach von Metalloxyden, das den elektrischen Strom und die Wärme schlecht leitet, gegen äußere chemische Einflüsse eine gewisse Widerstandsfähigkeit zeigt und nicht unter 400° erweicht. Mit Ausnahme gewisser Spezial- (Barytkron-, Boratflint- und Phosphatkronglas, Jena) und optischer Gläser ist der überwiegende Bestandteil aller Gläser die Kieselsäure, rund 50—70%, die als Lösungsmittel für die basischen Komponenten der Glasmasse dient und mit ihnen Doppelsilicate bildet. Für die technische Verwendung eignen sich fast ausschließlich die leicht und klardurchsichtig erstarrenden Alkali-, Kalk- und Alkali-Bleidoppelsilicate; in der Natur kommen jedoch alle Arten mehr oder weniger trüber und gefärbter Gläser vor, zu denen auch die Hochofenschlacken zählen. Letztere gehören jedoch (wie auch das Silicatgemisch Zement), da sie durch verdünnte Säuren zerlegt werden, ebensowenig zu den technischen Gläsern wie die in Wasser löslichen kieselsauren Alkalien (Wasserglas). An die Stelle der Kieselsäure können als Lösungsmittel für die Basen auch die Borsäure, Tonerde und Metaphosphorsäure treten, die mit ihnen erzeugten Gläser zeigen jedoch dann andere Eigenschaften als Kieselsäuregläser, z. B. besondere optische oder andere physikalische Vorzüge, die ihren Wert bedingen.

Das weitaus gebräuchlichste Glas ist das Kalk-Natronglas mit rund 63% (Flaschenglas) bis 73% (Spiegelglas) Kieselsäure, 10—15% Na_2O und 7—15% CaO, dem sich in den kieselsäurearmen Fenster- und Flaschengläsern noch 5—7% Tonerde zugesellen. Normale Gläser zeigten (nach Analysen von **R. Weber** bzw. des Berl. Tonind.-Lab.) die Zusammensetzung (in runden Zahlen):

	Fensterglas I	Spiegelglas	Hohlglas	Deutsche Sektflaschen	Franz. Sektflaschen	Fensterglas II
Kieselsäure	71	71	75	57	61	71
Tonerde	3	1	2	13	2	0,5
Eisenoxyd	—	—	—	1	2	0,4
Kalk	16	16	8	17	20	13
Magnesium	0,1	0,8	—	1	4	0,3
Kali	—	—	6	4	2	3
Natron	11	12	9	6	8	11

Weiter folgen dann die wegen ihres Kieselsäurereichtums schwer schmelzbaren sog. böhmischen Gläser, in denen das Natron durch Kali ersetzt ist und die stark lichtbrechenden Bleigläser, die an Stelle des Kalkes Bleioxyd enthalten. Die chemische Zusammensetzung bietet somit zugleich auch ein Einteilungssystem der Glassorten in die Gruppen der Silicat, Alumo-, Boro-, Alumoborosilicatgläser usw.

Man kann die Gläser auch nach verschiedenen anderen Systemen, z. B. hinsichtlich der Qualität (Spiegel-, Weiß-, Grün-, optisches, farbiges Glas, Email, Straß) des fertigen Produktes (Hohl-, Tafel-, Bleiglas), entsprechend seiner Bearbeitungsfähigkeit (nach **Benrath**) und mit Rücksicht auf die Formgebung und Vollendung beurteilen und dementsprechend klassifizieren.

Über die durch die Zusammensetzung der Gläser bedingte Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse siehe die umfassende Arbeit von **R. Weber in Töpfer-Ztg. 1879, 259 ff.**

Der größte Feind des Glases ist Wasser, das auch als Dampf, besonders bei Gegenwart der Luftkohlensäure, das Glas hydrolisiert, wobei kohlensaure Alkalien als Endprodukte entstehen. Am widerstandsfähigsten gegen diese Zerstörung sind Borosilicatgläser, am empfindlichsten Blei- und Alkaligläser, vor allem die optischen Borat- und Phosphatgläser, deren Lebensdauer nur durch sorgfältigste Abhaltung der genannten zerstörenden Einflüsse vergrößert werden kann. Optisches Glas ist häufig so außerordentlich empfindlich, daß ein mehrere Stunden aufliegender Wassertropfen genügt, um Korrosionen der Linsenoberfläche hervorzurufen, die durch Polieren nicht mehr zu beseitigen sind. **(E. Zschimmer, Chem. Techn. Wochenschr. 1917, 131, 146 u. 166.)**

Über die Löslichkeit von Glas in kaltem Wasser siehe die grundlegenden Arbeiten von **F. Kohlrausch, Ber. 1891, 3561.**

Über die Angreifbarkeit von Glasgefäßen durch Wasser und Alkalien siehe ferner die Arbeit von **F. Mylius** und **F. Förster in Z. f. analyt. Chem. 1892, 241.**

Zur Feststellung der Güte einer Glassorte bedient man sich einer eigenartigen Prüfungsmethode mittels Eosinlösung, die **F. Mylius** erstmalig in **Z. f. Instrumentenk. 1889, 50** beschreibt; vgl. **Z. f. anorg. Chem. 1907, 233.** Bestreicht man eine frische Glasbruchfläche mit feuchter ätherischer Jodeosinlösung, so wirkt das gelöste Wasser zersetzend auf das Glas ein, das gebildete Alkali fixiert eine äquivalente Menge des sauren Jodeosins und es bildet sich, da dieses Alkalisalz in Äther unlöslich ist, auf der Bruchfläche ein rotgefärbter, in Wasser leicht löslicher Über-

zug. Aus der Stärke des Niederschlages kann man demnach auf den Alkalireichtum des Glases, d. h. in vorliegendem Falle auf seine Minderwertigkeit schließen. Diese Reaktion ist auch quantitativ verwendbar und ergibt, mit der mikroskopischen Methode von **Zschimmer** verglichen, übereinstimmende Resultate, doch ist sie der Reproduktion nicht zugänglich.

Nach einer anderen Methode erhitzt man die Gläser mit hochgespanntem Dampf im Autoklaven, so daß eine schnelle Ausscheidung des Alkalis erfolgt, photographiert die dem Auge sichtbaren Alkaliausscheidungen und gewinnt so in Tabellen reproduzierbar ein Bild über die Materialgüte. **(D. R. P. 252 733.)**

Zur Bestimmung der Eignung von Glaswaren für chemische Zwecke dampft man nach einer von **P. H. Walker** angegebenen Methode 10proz. Kochsalzlösung in dem betreffenden Glase ein, löst den Rückstand auf, wiederholt das Verfahren dreimal und läßt das Becherglas oder den Kolben dann 6 Stunden trocken im Wasserbade stehen. Die böhmischen, mit eingebrannter Marke versehenen Alkali- und Borosilicatgläser, in denen ein Teil des Kalkes durch Zink ersetzt ist, zeigen dann nach dieser Behandlung keine Sprünge in der Glasoberfläche, während andere Glassorten mit feinen Sprüngen durchsetzt sind. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 430.)**

Deutschland führte im Jahre 1913 etwa $2^1/_2$ Mill. dz Glas und Glaswaren im Werte von rund 150 Mill. Mark aus, die Einfuhr war diesen Zahlen gegenüber geringfügig.

479. Glasfabrikation. Literatur, Rohstoffe allgemein; Kieselsäure (-ersatz), Flußmittel.

Von Werken rein theoretischen Inhaltes (z. B. H. Hovestadt, Jenaer Glas, Jena 1900) und von mechanisch-technologischen Handbüchern der Glasfabrikation (z. B. R. Dralle, Die Glasfabrikation, München und Berlin 1911) abgesehen, kommen für vorliegenden Abschnitt u. a. in Betracht: Halek, J., Handbuch der Glasfabrikation. Allendorf a. W. 1908. — Schipmann, W., Aus der Praxis eines Glashüttenfachmanns. Hannover 1908. — Randau, P., Die farbigen, bunten und verzierten Gläser. Wien und Leipzig 1905. — Gerner, R., Die Glasfabrikation. Wien und Leipzig 1897. — Fischer, Die Kunst der Glasmasseverarbeitung. Wien 1892. — Springer, L., Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie. Halle 1919. — Von älteren Werken wären zu nennen: Tscheuschner, Weimar 1885; Benrath, Braunschweig 1875; Mertens, Schürr u. a.

Die preisgekrönte klassische Arbeit von **O. Schott** über Theorie und Praxis der Glasfabrikation ist im Auszuge in **Sprechsaal 1879, Nr. 49 ff.** mitgeteilt.

Über die Fortschritte der Glasindustrie von 1884—1909 berichtet **R. Schaller** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2369.**

Angaben über die Glasindustrie Argentiniens finden sich in **Chem.-Ztg. 1922, 136,** über die Spaniens 1915—1921 in **Chem.-Ztg. 1922, 692.**

Auf die Bedeutung der Chemie für die Glasindustrie im ganzen weist **L. Springer** in **Keramische Rundsch. 1918, 229** hin.

Über die Berechnung der Glassätze siehe die umfangreiche Arbeit von **E. Tscheuschner** in **Dingl. Journ. 256, 75.**

Die Herstellung von Rohglas, das an Stelle der bisher ausgeführten Glasrohstoffe für den Export in Betracht kommen soll, bespricht **H. Schall** in **Keramische Rundsch. 1911, 28** u. **42.**

Die Rohstoffe für technisches Glas sind Kieselsäure, Natriumsulfat und Kalk. Die Kieselsäure gelangt als Quarz oder Feuerstein, die durch Erhitzen und folgendes Abschrecken mürbe gemacht und zerkleinert werden, vor allem aber als möglichst reiner Sand zur Verwendung. Gute Sande, die wie der in Lippe gewonnene bis zu 99,9% SiO_2 enthalten, sind sehr gesucht und werden, wenn sie eisenfrei sind, auf weite Entfernungen hin verfrachtet.

Die Sande von Dörentrup, Hohenbocka, Roisdorf, Welchenberg, Freiburg und Heidesheim enthalten 99,5% Kieselsäure, sind demnach zu den Edelsanden zu zählen. **(Tonind.-Ztg. 44, 724.)**

Neben der chemischen Zusammensetzung ist auch die Korngröße der Edelsande insofern von Bedeutung, als ihre Auflösung durch das schmelzende Alkali von der Körnung abhängt. Mehlfeiner Sand ist ungeeignet, da er zum Überschäumen des Hafeninhaltes führt. **(K. Stromeyer, Tonind.-Ztg. 44, 886.)**

Kieselgur ist als silicatisches Rohmaterial der Glasfabrikatien nicht verwendbar, da es wegen des großen Raumes, den das Pulver im Vergleich mit Quarzsand einnimmt, die Mischung erschwert und wiederholtes Nachfüllen der Häfen erfordert. **(Sprechsaal 1888, 582.)**

Durch Ersatz des Sandes durch Pegmatit erhält man unter wesentlicher Ersparnis an Alkalien einen ebenfalls leicht schmelzbaren, allerdings nicht so leicht läuterbaren Glassatz. **(L. Springer, Keramische Rundsch. 28, 237.)** Ferner können 100 kg eines bestimmten Phonolithes in der Glasfabrikation 50 kg reinen Sand und 36 kg Sulfat oder 27 kg Soda ersetzen. **(Sprechsaal 53, 227.)**

Ein Verfahren zum Glasschmelzen aus für sich gebildetem Alkalisilicat und den anderen Glasbestandteilen ist dadurch gekennzeichnet, daß in ein und demselben Ofen mit der in ihm für sich gebildeten Alkalisilicatschmelze die anderen Glasbestandteile einheitlich zusammengeschmolzen werden, wobei man die Alkalisilicatbildner zuerst oder zusammen mit den anderen Glasbestandteilen verschmilzt. **(D. R. P. 308 698.)**

Nach **D. R. P. 249 647** ist es zweckmäßig, dem Glassatze die Alkalisilicate in Form von Metasilicaten ohne irgendeinen anderen Alkalizusatz zuzusetzen, um den Satz im Hafen wie auch in der Wanne zur Herstellung sämtlicher, also auch der weißen Gläser verwenden zu können. Die Metasilicate haben außerdem den Vorteil der Billigkeit und ihres großen Gehaltes (etwa 50% Natrium bzw. 61% Kalium) an Alkalien. An Stelle eines Satzes von 200 kg Sand, 70 kg Soda und 30 kg Kalk empfiehlt es sich daher z. B. ein Gemenge von 160 kg Sand, 80 kg Natriummetasilicat und 30 kg Kalk zu verwenden.

Von den basischen Bestandteilen der Glasschmelze wird der Kalk als Kreide oder tonerdehaltiger Mergel in den Glassatz eingeführt, das Natron heute ausschließlich in Form von Sulfat, Soda wird nur zur Erleichterung des Einschmelzens zugegeben. Die Zerlegung des Sulfates findet in der Schmelze selbst durch richtige Regelung der Gasheizung statt oder man fügt die genau berechnete Menge Kohle bei bzw. setzt, wenn durch einen Überschuß Schwefelabscheidung und damit Gelbfärbung des Glases eintreten sollte, Oxydationsmittel zu. Letztere, zu denen außer Salpeter vor allem der Braunstein gehört, sind chemisch wirkende Entfärbungsmittel, wogegen das Mangansuperoxyd bzw. das aus ihm entstehende violette Manganoxyd, ferner die gefärbten Oxyde des Kobalts und Nickels die Rolle der Smalte beim Wäschewaschen spielen, d. h. sie ergänzen vorhandene Gelbtöne durch ihre Eigenfarbe zu weiß. Weiter werden dem Satz noch Läuterungsmittel wie Arsenik oder Flußmittel wie Flußspat zugegeben, auch durch Rühren mit Holzstäben werden in der dünnflüssigen Glasschmelze Gase entwickelt, die Luftblasen entfernen und Verunreinigungen verdichten.

Schließlich erhält die Glasmasse noch färbende oder andere Zusätze und Beimengungen, wie z. B. Bleioxyd oder Barit, die einen Teil der Grundkomponenten ersetzen und den erhaltenen Gläsern verschiedene Eigenschaften verleihen sollen.

Bleioxyd führt zu hochglänzenden, stark lichtbrechenden, jedoch auch sehr weichen und leicht schmelzbaren Gläsern. Ein Glas der Zusammensetzung $PbO : 1{,}5—2\ SiO_2$ schmilzt schon bei 800°, entsprechend SK 0,15 [526]. Die meisten Bleigläser entsprechen der Formel $6\ SiO_2 \cdot K_2O \cdot PbO = 33\ PbO \cdot 14\ K_2O \cdot 53\ SiO_2$. Straß enthält jedoch $53\ PbO \cdot 8\ K_2O \cdot 38\ SiO_2$, englisches Krystall steht in der Mitte.

Nach **V. Vesely** erleichtern die Oxyde des Natriums, Kaliums und Bleies ebenso wie Borsäureanhydrid die Schmelzbarkeit des Glases proportional der zugesetzten Menge, wenn 4—8% nicht überschritten werden, während die Oxyde des Eisens und Mangans nur in kleinen Mengen als Flußmittel wirken. Die Wirkung steigt bei 8proz. Zusatz in der Reihenfolge der Oxyde von Blei, Eisen, Mangan, Kalium (Borsäureanhydrid) und Natrium. **(Sprechsaal 1912, Archiv 1, 33.)**

Den Ersatz von Borax oder Borsäure durch phosphorsaures Natron in der Glasfabrikation empfiehlt **Brison** im **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 221.**

In dem gegen schroffen Temperaturwechsel sehr widerstandsfähigen Boromica-Geräteglas ist nach **Chem.-Ztg. 1922, 555** die Kieselsäure zum großen Teil durch Borsäure ersetzt.

Über die Verwendung des Flußspates bei der Glasschmelze siehe **L. Springer, Sprechsaal 47, 4.**

480. Erdalkalioxyde, Tonerde; Soda, Glaubersalz und Ersatz.

Über die Verwendung der seltener gebrauchten Oxyde des Bariums, Zinks, Magnesiums, Aluminiums und der Borsäure bei der Glasfabrikation berichtet **L. Springer** in **Sprechsaal 46, 476**; vgl. **R. L. Frink, Sprechsaal 1911, 566.**

Kalk erhöht die Elastizität und den Glanz des Glases, macht es unempfindlicher gegen Temperaturwechsel und wetterbeständiger, jedoch nur, wenn das Verhältnis $6\ SiO_2 : 1\ CaO : 1—1{,}5$ Alkalioxyd nicht wesentlich über- oder unterschritten wird.

Bariumoxyd verleiht den Gläsern größeren Glanz, erhöht ihr spezifisches Gewicht und befördert den Schmelzverlauf, ähnlich verhält sich auch Strontiumoxyd, das jedoch gleichzeitig gelb färbt.

Barium ist geeignet das Blei in Flintgläsern zu ersetzen, ebenso wie Zinkoxyd die Eigenschaften des Rubinglases wesentlich, und zwar in günstigem Sinne beeinflußt usw.

Magnesiumoxyd macht das Glas strengflüssiger ohne seine Härte zu beeinflussen, jedenfalls erhöht das Magnesiumoxyd die Viscosität des Glases nach **Vesely, Sprechsaal 1911, 441 u. 456,** noch viel stärker, als das Calciumoxyd, d. h. das Kalkglas wird durch einen Magnesiumgehalt noch strengflüssiger, als es schon an und für sich ist.

Über den Einfluß der Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern siehe die Ausführungen von **Meier** in **Keramische Rundsch. 28, 270 ff.**

Allgemein gilt, daß bei den zähflüssigen Gläsern, die Tonerde enthalten, verhältnismäßig mehr Kalk und Kieselsäure eingeführt und dementsprechend an teurem Alkali gespart werden kann, als in tonerdefreien Glassätzen. **(F. Singer, Keramische Rundsch. 23, 65, 78, 95, 103 und 28, 368.)**

Gut verglaste Produkte lassen sich aus Tonen mit ziemlich hohem Kaligehalt, auch aus manchen eisenreichen Tonen, nicht aber aus solchen mit hohem Kalkgehalt herstellen. **(F. Graut und H. Braun, Sprechsaal 47, 3.)**

Zur Herstellung von tonerdereichem Glase soll man nach **D. R. P. 16 096** Trachyt oder ähnliches vulkanisches Gestein allein oder mit Fluß- oder Entfärbungsmitteln schmelzen und

der Schmelze kurz vor dem Blasen die Alkalien oder sehr alkalireiches Glas oder Wasserglas zusammen mit Flußmitteln zusetzen.

Ein sehr widerstandsfähiges und zugleich wegen seiner starken Lichtbrechung zur Anfertigung optischer Linsen verwendbares Glas erhält man durch völligen oder teilweisen Ersatz des Natrons in einem gewöhnlichen Glassatz durch Tonerde. Man verarbeitet z. B. 55—67 Tl. Kieselsäure, die in dem Hauptgrundmaterial der Porzellanerde neben 10—18% Tonerde enthalten ist, mit 35—15% Kalk, den man zur Erzielung schwerer schmelzbarer Glasflüsse durch Magnesia ersetzen kann. Solange das Verhältnis der SiO_2 zu RO (Tonerde dreifach gerechnet) das Verhältnis zu 1 : 1,05 nicht übersteigt, sind diese Kalktonerdegläser gegen alle Einflüsse ebenso widerstandsfähig als die bekannten Kalknatrongläser. Zur Verwendung gelangt z. B. Meißner Kaolin, der aus 77% Kieselsäure, 18% Tonerde und 5% Wasser besteht. **(D. R. P. 24 227.)**

Den Übergang von Tonmassen zu Glas bildet ein sehr kieselsäurehaltiges, durch Härte und niedrigliegenden Schmelzpunkt ausgezeichnetes Gemenge von Glas mit unplastischem Ton oder mit Quarz. Die durch Formen und Brennen bei 1200° erhaltenen gesinterten und gegen schroffen Temperaturwechsel wie auch gegen Chemikalien, widerstandsfähigen Produkte sollen mindestens 75% Kieselsäure und etwa 10% Tonerde erhalten und zeigen dann eine ähnliche Härte und Widerstandsfähigkeit wie Feldspat, andererseits einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, so daß sie in gemahlenem Zustande einen vorzüglichen Ersatz des natürlichen Feldspats für Glasuren bilden. **(D. R. P. 182 107 und 182 108.)**

Über die Glaubersalz-Glasschmelze, den richtigen Gebrauch des zur Reduktion des Natriumsulfates zu Sulfit erforderlichen Kohlemateriales, das Auftreten und die Beseitigung der Gallfehler, die Gelbfärbung des Glases und die Herstellung farbiger Gläser bei Anwendung von Glaubersalz siehe **L. Springer, Sprechsaal 49, 208, 216, 224, 231** und **237.**

Über Sodaersatzmittel siehe auch die neuere Arbeit von **L. Springer** in **Sprechsaal 53, 310;** vgl. **Keramische Rundsch. 24, 127.**

Der Ersatz der Soda im Glasfluß durch das die Homogenität der Masse befördernde Glaubersalz wurde zwar schon im Jahre 1808 durch **Bader** fabriksmäßig durchgeführt, doch ist es noch heute schwierig, ein gutes Glas mit Glaubersalz herzustellen. Vor allem muß das einmal ermittelte Gemenge, bei dessen Zusammensetzung je nach Verwendungszweck und Art der Rohmaterialien wesentliche Abweichungen zulässig sind, sorgfältig abgewogen, gesiebt und gemischt werden und man muß den Zusatz an Reduktionskohle der Glaubersalzmenge und der Flammenwirkung genau anpassen, da bei Kohlemangel unzersetztes Glaubersalz auf der Schmelze schwimmend zurückbleibt und dann die unbedingt abzuschöpfende oder abzubrennende Galle bildet, während ein Kohleüberschuß zur Entstehung eines dicken roten Schaumes Anlaß gibt und, weiter, im Glasfluß gebliebene Kohle das Glas ebenso wie Schwefel gelb färbt und starkes Brausen des Flusses erzeugt. In **Keramischer Rundsch. 1911, 84** erörtert **H. Schall** weitere Fehlerquellen, die beim Ersatz der Soda im Glasfluß durch Glaubersalz entstehen und erörtert die Mittel zu ihrer Beseitigung. Zu beachten ist, daß die Sulfatglasschmelze um so glatter verläuft, je höher die Temperatur ist und je feinpulveriger das zugesetzte Reduktionsmittel (Kohlenstoff) zur Anwendung gelangt. **(Tiene, Chem. Techn. Wochenschr. 1918, 121 u. 124.)**

Die Verwendung von Soda statt Sulfat in der Glasindustrie bringt nicht nur den Vorteil, daß 1 Tl. Soda 585 kg und 1 Tl. Sulfat 437 kg Natron entspricht, wenn man wasserfreie Substanzen zugrunde legt, sondern die Sodaversätze brauchen zur Glasbildung weniger Hitze als Sulfatversätze derselben molekularen Zusammensetzung, Soda schont außerdem die Öfen, da keine Schwefelverbindungen vorhanden sind und zugleich wird auch die Belästigung der Umgebung durch Rauchgase herabgemindert. Es empfiehlt sich daher stets, wenn Sulfat schwer zu beschaffen ist, was namentlich für die Zeit des Krieges galt, an seiner Stelle Soda zu verwenden. **(Sprechsaal 47, 611;** vgl. **F. Suiram, S. 627.)**

Das Glaubersalz läßt sich bei der Glasschmelze durch Bisulfat ersetzen, doch bedarf man zur Erzielung desselben Effektes wesentlich größerer Mengen und überdies auch zur Reduktion mehr Koks, wodurch eine starke Gasentwicklung und heftiges Schäumen des Glasflusses hervorgerufen wird. **L. Springer** empfiehlt daher nur solches Bisulfat anzuwenden, das der Analyse nach in seiner Zusammensetzung dem Glaubersalz möglichst nahe kommt. **(Keram. Rundsch. 1917, 67.)**

Über die Verwendung von Bisulfat bei der Glasfabrikation unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel siehe **G. T. Morgan,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 317.**

Über die Wirkung der sauren Sulfate in der Glasschmelze und die Wiedergewinnung der schwefligen Säure siehe **Schall, Keram. Rundsch. 1911, 28 u. 42.**

Natriumsulfat und Kochsalz befinden sich im Glas nicht immer umgewandelt, sondern oft in erheblichen Mengen gelöst, so daß sie mit dem Mikroskop festgestellt werden können. **F. Gelstharp (Sprechsaal 46, 97)** beobachtete nun, daß diese bis zu 1,74% im Glase gelösten Salze Tafelglas weniger wasserlöslich machen. Doch werden andererseits sulfathaltige Gläser ebensowohl von Kalkwasser wie von Baritlauge angegriffen, so daß man bei der Wahl von Glasgefäßen, die zur Aufnahme dieser Reagentien dienen sollen, auf den Gehalt des Glases an Glaubersalz Rücksicht nehmen muß. **(C. Bunge, Z. f. analyt. Chem. 52, 15.)**

Gläser von besten Eigenschaften was Härte und Glanz betrifft, erhält man nach Versuchen von **K. Killer** bei Verwendung reinster Ausgangsmaterialien, z. B. eines Glaubersalzes, das 99,72% Natriumsulfat, 0,08% Kochsalz und nur geringe Spuren von Eisen enthält. **(Sprechsaal 53, 93.)**

Zum Enteisenen von Glaubersalz für die Waschmittel- oder Glasindustrie oder auch von anderen Salzen des Aluminiums oder Kaliums behandelt man die gesättigten Salzlösungen oder auch die verdünnten Lösungen mit Sulfitcelluloseablauge und filtriert den im zweiten Fall nach genügendem Eindampfen ausfallenden Niederschlag. Glaubersalz speziell erhitzt man durch Vertreibung der Ferrichloride mit Calciumchlorid und einem Oxydationsmittel wie Chlorkalk, dessen Zusatz schon bei 400° das Abdampfen des Eisensalzes bewirkt. **(D. R. P. 315 837 und 315 940.)**

481. Oxydations- und Entfärbungsmittel: Salpeter (Ersatz), Braunstein.

Ebenso wie Wäsche erst nach dem Blauen den gelblichen Ton verliert, zeigen die, auch aus reinsten Sanden gewonnenen Glasflüsse erst nach Zusatz gewisser oxydierender oder den schwach grünlichen oder gelblichen Stich optisch kompensierender Mittel den rein weißen Ton des Krystallglases.

Über Entfärbung des Glases siehe **Sprechsaal 1892, 718.** Die Entfärbungsmittel lassen sich in drei Gruppen einteilen: 1. in die optisch wirkenden Entfärbungsmittel (Braunstein, Nickel- und Kobaltsalze, Antimon und Antimonsalze); 2. in chemisch wirkende Entfärbungsmittel (Arsenik und Salpeter) und 3. in Mittel, die die Wirkung jener der beiden genannten Gruppen vereinigen (z. B. Braunstein und Arsenik oder Braunstein, Antimon, Kobaltoxyd und Arsenik usw.).

Die beiden Salpeter verhalten sich als Zusatz zu den Glasflüssen in ihrer Eigenschaft als Oxydations-, Reinigungs- und Entfärbungsmittel im wesentlichen gleich. Bei Verwendung größerer Mengen des an und für sich teueren Materials treten jedoch leicht unerwünschte Nebenerscheinungen auf, da der geschmolzene und sich zersetzende Salpeter die Hafenwände und Wannensteine angreift, wodurch Tonerde in das Glas gelangen kann. Man nimmt daher nach einer allgemein geltenden Regel nie mehr als 5% des Sandgewichtes, das sind etwa 15%, bei Krystallglas 10% des Gesamtalkalis an Salpeter. **(L. Springer, Sprechsaal 47, 361.)**

Für die Glasindustrie kommen als Salpeterersatz in Betracht: Natrium- und Bariumsuperoxyd, ferner Natriumperborat und schließlich die Alkalisalze der Chlorsäure, Überchlorsäure und Überschwefelsäure, besonders Kaliumchlorat, das bei 350° in Chlorid und Sauerstoff zerfällt und leicht schmilzt. Allerdings muß man dem Glassatze, um ein zähes und homogenes Produkt zu erhalten, bei Zugabe von Chlorat die dem ersetzten Salpeter entsprechende Menge Soda oder Pottasche beigeben, die ihrerseits in Bleigläsern leicht Opalescenz erzeugen. Vgl. **L. Springer, Sprechsaal 49, 96 u. 104 und 48, 41.**

Zu den Entfärbungsmitteln der Glasschmelze zählt auch das Bariumsuperoxyd, das bei Gegenwart von Eisenoxyd in Soda-Kalkgläsern und Pottasche-Bleigläsern gut entfärbende Wirkung äußert, wenn im letzteren Falle der Bleigehalt nicht zu hoch ist. Wenn das Eisen als Oxydul vorhanden ist, findet keine Auffällung der Farbe statt. Glaubersalzgläser werden nahezu weiß, wenn man ihnen nach dem Abbrennen der Glasgalle das Entfärbungsmittel nicht allein, sondern unter Zusatz von Bariumsuperoxyd beigibt. Allerdings kommt das Superoxyd, abgesehen vom Preis, als Salpeterersatz in der Glasindustrie nur dann in Betracht, wenn alle anderen Salpeterersatzstoffe wie z. B. auch Kaliumchlorat nicht zur Verfügung stehen, da man von dem Superoxyd, um den gleichen Effekt der Sauerstoffentwicklung zu erzielen, größere Mengen nehmen müßte als vom Salpeter; dies bedeutet jedoch eine völlige Abänderung des Glassatzes. **(L. Springer, Sprechsaal 49, 136 u. 144.)**

Über die Wirkung eines von **Schott** (Jena) in den Handel gebrachten Glasentfärbungsmittels, das zusammen mit einer geringen Menge von gewöhnlichem Entfärbungspulver bei Soda- und Pottasche-Kalkgläsern rein weißes, helles Glas erzeugt, siehe weiter **L. Springer, Sprechsaal 1917, 39 u. 49.**

Das Kaliumpermanganat kann zu demselben Zwecke wegen der färbenden Eigenschaften des Manganoxyds nur in sehr beschränkter Weise für gefärbte Gläser verwendet werden, so daß die genannten Perchlorate ebenso wie das Bariumsuperoxyd allein als Salpeterersatz für die Glasindustrie in Betracht kommen. **(L. Springer, Sprechsaal 49, 167;** vgl. **Keram. Rundsch. 23, 214.)**

Über die Wirkung des Braunsteines als Entfärbungsmittel des Glases hat das erstemal **Liebig, Dingl. Journ. 132, 376** näheres veröffentlicht, wobei er im Verlaufe seiner Untersuchungen erkannte, daß die durch Eisenoxydul hervorgerufene grüne Glasfarbe durch die komplementäre rote des Manganoxydulsalzes aufgehoben wird, allerdings nicht ohne daß zuweilen ein rötlicher Stich zurückbleibt.

Über die Färbungen, die Eisen- und Manganverbindungen dem Glase erteilen, brachte **M. Müller** ausführliche Angaben in **Sprechsaal 1880, 201.** [497.]

Das zur Entfärbung dienende Manganerz bzw. der Braunstein soll nicht weniger als 85—90% Mangansuperoxyd, für Spezialglas mehr als diese Höchstziffer an Superoxyd, stets aber weniger als 0,5% Eisen enthalten. Bei der Herstellung des Glases in Häfen setzt man das Superoxyd gepulvert, in Wannen stückförmig oder granuliert zu. **(W. C. Phalen, Zentralbl. 1919, IV, 1043.)**

482. Metallsalze, Selen, Antimon, Arsenik u. a. Entfärbungsmittel.

Der grünliche Stich des gewöhnlichen Glases wird durch Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Braunstein, Antimonoxyd, Selen oder Arsenik, deren Anwendung und Dosierung in **Glasind. 1919, 305,**

angegeben ist, beseitigt. Besonders Selen und Nickel sind dem Mangan insofern überlegen, als sie nach Belichtung nicht zur Verfärbung neigen.

In **Sprechsaal 52, 278, 387** u. **420** finden sich Tabellen, die die Molekulargewichtswerte von Mangandioxyd, Kobaltcarbonat, Nickeloxyd und Uranoxyd enthalten und schnelle Versatzberechnung ermöglichen.

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1857, 192** wurden von **H. Schwarz** auch noch Zinkoxyd und Nickeloxyd als Entfärbungsmittel für Glas eingeführt. Von letzterem genügen zwar geringere Mengen um das sogar aus eisenfreien Materialien hergestellte grünliche Glas zu entfärben, doch hat das Zinkoxyd dagegen den Vorteil, daß es nicht wie das ebenfalls als Entfärbungsmittel angewendete Nickeloxydul der Glasmasse in dickeren Schichten einen düsteren Ton verleiht.

In erster Linie kommt jedoch nach **D. R. P. 88 615** als Entfärbungsmittel das Selen oder besser das feuerbeständigere selensaure Natron in Gegenwart eines Reduktionsmittels in Betracht, von dem der Zusatz von $^1/_2$—5 g zu einer Masse, die 100 kg Sand enthält, genügt, um eine vollkommene klare Krystallglasmasse zu erzielen. Allerdings spielen die Mengen dieser Entfärbungsmittel eine bedeutende Rolle, man kann leicht durch Überschreitung des Maßes der klaren Masse abermals eine Eigenfarbe verleihen. Stets ist bei Herstellung krystallreiner Glasgegenstände, die auch auf der Schnittfläche keinen Stich ins Rötliche, Gelbliche oder Grünliche zeigen, erforderlich, schon das Gemenge selbst so zusammenzusetzen, daß es möglichst wenig Eigenfarbe besitzt. Man verschmilzt nach **Sprechsaal 1912, 284** zu dem Zweck im verdeckten Hafen z. B. 100 kg Quarzsand (von Hohenbocka, Herzogenrath oder Dörentrup), 24 Pottasche, 8 Soda, 12 Mennige, 16 Kalkspat und 3 Salpeter und fügt der geschmolzenen Masse 1 g Selenoxyd oder dieselbe Menge Nickeloxyd zu, wobei größte Reinheit der angewendeten Materialien erste Bedingung ist. Stets ist es nötig, daß der Satz genügend Salpeter enthält, um jede Reduktion und die dadurch eintretende Schwarzfärbung zu vermeiden; man setzt dem Satze daher je nach der Art der Flamme bis zu 10% des Sandgewichtes von diesem Oxydationsmittel zu. Sehr wesentlich ist es ferner, daß man diese Entfärbungsmittel nicht ohne weiteres dem schon geschmolzenen Glase zugibt, sondern daß man es stets in fein verteiltem Zustande dem Glasgemenge einverleibt. Vgl. **W. D. Treadwell, Keram. Rundsch. 20, 220.**

Nach **D. R. P. 108 595** führt eine Mischung von 30 Tl. Braunstein, 25 Tl. Selen, 20 Tl. Wismutoxyd, 15 Tl. Nickeloxydulhydrat und 10 Tl. arseniger Säure, der Glasmasse in geringem Prozentsatz zugesetzt, zu besonders reinen Gläsern.

Über die Anwendung des Selens als Glasentfärbungsmittel siehe auch **W. Frommel** in **Keram. Rundsch. 1917, 95, 102** u. **107.**

Zum Entfärben von Glas wird in **D. R. P. 162 607** empfohlen, Titan oder seine Verbindungen zuzusetzen. Hierdurch soll es möglich sein gerade bei Gegenwart von Eisen ein völlig weißes Glas zu erzielen. Das Titan entfärbt wesentlich besser wie das sonst zu diesem Zweck verwendete Selen oder wie Nickeloxyd und Braunstein.

In **D. R. P. 103 441** wird empfohlen zur Entfärbung von Glas dem Satze Neodym- oder Erbiumverbindungen, die Cer und Praseodym enthalten, zuzusetzen, deren rosenrote Farbe die blaugrüne Farbe des gewöhnlichen Glases aufhebt.

Zur Herstellung des Antimonglases (metallisches Antimon wird weniger häufig als sein Oxyd zum Läutern und Entfärben des Glases benützt) ist in **Sprechsaal 1911, 357** unter sechs Vorschriften auch folgender Satz angegeben: 100 kg Sand, 35 kg Soda, 16 kg Kalk, 3 kg Salpeter, 165 g Braunstein, je 100 g metallisches Antimon und Arsenik und 0,2 g Kobaltoxyd. Der Braunstein- und Kobaltzusatz muß reguliert werden. Zuviel Braunstein gibt einen rötlichen, zuviel Kobalt einen rötlichblauen Stich, andererseits sind zu wenig Entfärbungszusätze beigegeben, wenn das Glas grünlich erscheint.

Dem Antimonoxyd ist hingegen, wie **L. Springer** auf Grund genauer Untersuchungen feststellte (er arbeitete in einem einfachen Kochschmelzofen mit einem weich eingestellten Grundglas aus Soda, Pottasche, Kalk, Mennige und möglichst reinem Glassand, wobei auch auf chemische Reinheit der Antimonverbindungen größter Wert gelegt wurde), jeder Wert als Läuterungs- und Entfärbungsmittel bei der Glasschmelze abzusprechen. **(Sprechsaal 48, 97, 106, 211 u. 221.)**

Zur Läuterung der Glasschmelze bläst man entweder Luft ein oder setzt der Masse Arsenik zu. Er wirkt mechanisch, aber auch chemisch als Salpeterersatz, spaltet demnach in der Hitze Sauerstoff ab, der seinerseits oxydierend, aufhellend wirkt, auch dadurch, daß er im Glase enthaltene Kohle oder Schwefel verbrennt. Auch durch Braunstein überfärbtes Glas kann durch Arsendampf völlig entfärbt werden. Nach anderen Angaben findet sich ein großer Teil des bei der Herstellung des Glases benutzten Arseniks in jenem als höheres Oxyd, vermutlich als Alkaliarsenat, so daß die Wirkung des Arseniks dahingeht, daß es in der Schmelze reduzierend wirkt. Arsenik und Nitrate sollen demnach gleichzeitig nicht Anwendung finden, da sie sich in ihren Wirkungen aufheben. **(S. R. Scholes,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2090;** vgl. **Sprechsaal 1912, 531,** auch **Jahrg. 49, 383.)**

483. Glasschmelze, Glasfehler.

Bronn, J., Der elektrische Ofen im Dienste der keramischen Gewerbe und der Glas- und Quarzglaserzeugung unter Berücksichtigung der neueren wichtigeren Forschungen auf diesen Gebieten. 34. Bd. der Monographien über angewandte Elektrochemie. Halle 1910.

Der mechanische Teil der Glasfabrikation zerfällt in das Mischen des Satzes, das Einschmelzen und die Verarbeitung der Schmelze. Das Schmelzen des möglichst gut gemischten Satzes geschieht in Häfen, die aus kieselsäurereichem, feuerfestem, rohem und gebranntem Ton, letzterer von Hafentrümmern herrührend, in den Hütten selbst hergestellt werden. Die Öfen, ebenfalls aus hochfeuerfestem, gegen fließendes Glas und verdampfende Salze widerstandsfähigem Tonmaterial gebaut, wurden und werden heute noch (für sehr feine Gläser) ausschließlich mit Holz gefeuert, für technische Glaserzeugung dient sonst ausschließlich Gasfeuerung.

Über die mit Holz erreichbare Brenntemperatur siehe **H. Sachse, Keram. Rundsch. 28, 294.**

Nach **H. Knoblauch** wird jedoch der ungünstige Einfluß der schwefelhaltigen Rauchgase meist überschätzt; ein Gemenge von 165—170 Tl. Sand, 50 Tl. Kalkspat, Reduktionskohle und 80 Tl. Glaubersalz muß bei entsprechend heißer Verarbeitung auch mit Kohlefeuerung geschmolzen ein gutes, gallenblasenfreies Tafelglas ergeben. **(Sprechsaal 48, 193.)**

Über ein elektrisches Glasschmelzverfahren durch Vorbeiführen des teigig zur Bandform verkneteten Glassatz-Wassergemenges an den Elektroden ist in **D. R. P. 151 657.**

Das direkte elektrische Glasschmelzen ist, soweit Kohlenelektroden in Betracht kommen, undurchführbar, da sich der Satz auf jeden Fall färbt. Wohl aber sind in keramischen und metallurgischen Laboratorien schon Glasschmelzöfen im Gebrauch, bei denen der zu heizende Tiegel in einer größeren Schamottehülle steht, wobei der Zwischenraum zwischen Tiegel und Umhüllung mit kleinstückigem, leitendem Heizwiderstandmaterial (Kryptol) ausgefüllt ist, das vom Strome durchflossen wird. Eine direkte Wirkung der Umhüllungsmasse auf den Hafeninhalt ist dann ausgeschlossen. **(J. Bronn, Sprechsaal 1904, 1451, 1491 u. 1531.)** Vgl. **Bd. III [542].**

Über die Herstellung reiner Gläser durch Verschmelzen eines brikettierten Gemenges z. B. von 100 Tl. Sand, 40 Tl. Soda, 20 Tl. Marmorpulver und 0,2 Tl. Salpeter im elektrischen Ofen (Kryptoltiegel), siehe **M. Bronn,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 195.**

Über das Wesen, die Ursache und die Verhütung der Glasfehler siehe **E. Plenske, Sprechsaal 1911, 4, 18, 36, 50, 68, 85.**

Sandiges Glas entsteht aus ungenügend gemahlenem Rohmaterial, es enthält dann sog. Steine, das sind Substanzen ohne glasartige Beschaffenheit, die übrigens auch aus dem Ofenmaterial stammen können. Glaspocken sind dunkle Punkte aus ungelöstem Farbstoff und entstehen bei unzureichender Schmelzhitze. Rampen, Trommelringe, Schlieren und Fäden haben ihre Ursache in mangelhafter Mischung des Glassatzes im Ofen oder in der teilweisen Erkaltung der Masse beim Bearbeiten. Blasen sind die Produkte unvollkommener Läuterung alkalireicher Sätze, Gallblasen beruhen auf einem Überschuß an Sulfaten, Gasblasen auf dem chemischen Einfluß metallischen Eisens oder auf einem Heizgasüberdruck im Ofen. Weitere Glasfehler, die Entglasung, Verglasung (bei trübem Glas), Beschläge, Farbenveränderungen, hervorgerufen durch Reduktion im Ofen oder Schwefelwasserstoff in den Rauchgasen der Kühlöfen usw. bespricht ausführlich **E. Plenske, Sprechsaal 44, 4 ff.**

Glasgallen bestehen nach **H. Knoblauch** aus unzersetztem Sulfat und können nur dann im Glase auftreten, wenn es aus schwefelsauren Alkalien erschmolzen wurde. Sonst sind die Gallenblasen in reinem Brockenglas, das ohne Glaubersalz bereitet wird, auf einen Überschuß an Alkalien zurückzuführen. Man muß solches Glas kieselsäurereicher einstellen und bei möglichst hoher Temperatur verarbeiten, während die Glaubersalzgallen vermieden werden können, wenn man dem Glaubersalzglassatze eine bestimmte, genau zu ermittelnde Menge Kohle zumischt und in möglichst heißer Flamme schmilzt. Ein Kohlenüberschuß würde nicht nur ohne Einfluß auf die Bildung der Glasgalle sein, sondern durch Lösung der Kohle auch zur Gelbfärbung der Glasmassen führen. **(Sprechsaal 48, 185 und Jahrg. 1909, 119.)**

Eine ähnliche Erscheinung wie die sog. Gallenblasen tritt beim Glasschmelzen infolge der Abscheidung von Natriumsulfat ein, das bei höherer Temperatur in Lösung gehalten wird, so daß diese Bläschen beim Erhitzen vorübergehend verschwinden und wieder auftauchen, wenn die Temperatur herabgemindert wird. Zur Vorbeugung empfiehlt **H. Knoblauch** den Satz mit mehr Kieselsäure anzusetzen. **(Sprechsaal 1904, 3.)**

Über Ursachen und Verhinderung der Blasenbildung im Glase siehe schließlich auch **Sprechsaal 53, 376.**

Die Verarbeitung der zähflüssigen Schmelze erfolgt durch Blasen, in dünnflüssigem Zustande durch Gießen, ferner durch Pressen und Ziehen. Über den chemischen Teil dieser Verrichtungen wie auch über die weitere Verarbeitung durch Ätzen, Lüstrieren, Metallisieren usw. siehe die kommenden Abschnitte.

484. Glashäfen und -formen.

Folgende Gesichtspunkte sind für den Bau von Glasschmelzhäfen maßgebend: Sie müssen widerstandsfähig sein gegen den beim Einsetzen in den Glasofen und beim jedesmaligen Einlegen der Gemenge eintretenden Temperaturwechsel, ferner beständig gegen den Druck der geschmolzenen dünnflüssigen Masse und widerstandsfähig gegen den chemischen Angriff der schmelzenden und geschmolzenen Substanzen. **(Keram. Rundsch. 21, 91.)**

Über die Schamotteerzeugnisse zum Bau der Glasöfen siehe **J. Baldermann, Tonind.-Ztg. 44, 581 u. 612.** Vgl. auch **[543].**

Wesentlich ist bei der Glashafenherstellung vor allem, daß die Masse gleichmäßig gut gemischt wird und daß bei Verwendung von Tonschiefer als Schamottezusatz Ton und Schamottekörner die gleiche Auflösungsfähigkeit in der Glasmasse haben. **(A. Siebel, Tonind.-Ztg. 44, 303.)**

Zur Herstellung von Glashäfen kann man sich der Eigenschaft der Schamotte bedienen, solange sie in geschlämmtem Zustande mit wenig Wasser bewegt wird, eine leichtfließende, wenn auch zähe Masse zu bilden, die im Ruhezustand gelatinös erstarrt, wodurch der Entmischung vorgebeugt wird. Man kann diese Masse demnach ähnlich wie Steingut oder Porzellanmassen gießen, ohne größere Schwindung befürchten zu müssen, als bei den üblichen Formmethoden. **(D. R. P. 158 496.)**

Über das Ausflicken der Häfen in den Glasfabriken siehe **Sprechsaal 46, 599** u. **752.**

Die Ursachen des Reißens der Glasschmelzhäfen beschreibt in einer ausführlichen Arbeit **P. Walter in Sprechsaal 1912, 563 u. 579.**

Über Rißbildung der Glashäfen und ihre Vermeidung siehe **H. Schnurpfeil, Tonind.-Ztg. 1904, 1739.** Eine bewährte Vorschrift für eine Hafenmasse ist z. B.: 5 Tl. Casseler Ton (roh), 3 Tl. gebrannter Casseler Ton und 3 Tl. Hafenscherben; weitere Vorschriften im Original.

Andere Vorschriften zur Herstellung von Glashäfen, in denen Krystallglas ziemlich hart zugerichtet, geschmolzen werden kann, finden sich in **Sprechsaal 1912, 144.**

Bei Herstellung der den chemischen Angriffen des Schmelzflusses besonders ausgesetzten Kränze und Schiffchen für Schmelzglashäfen ist die möglichste Dichtigkeit des Scherbens erste Bedingung. Man verwendet daher nach **Sprechsaal 1912, 380** zweckmäßig ein innig vermahlenes Gemenge z. B. von 2 Tl. rohem Vallendarer Ton, 1 Tl. Rakonitzer Schieferton und 1 Tl. Hafenschalen als Gießmasse.

Zur Herstellung einer Kunststeinmasse für Glasformen werden 4 Tl. feingepulverter Graphit und staubfreier Koks mit 2 Tl. feuerfestem Ton, 2 Tl. gebrannter Magnesia, 12 Tl. Zement und 1 Tl. feinem Asbestmehl gut gemischt und mit einer stark konzentrierten Zuckerkalklösung zu einem Teig angerührt. Den gutgekneteten Teig läßt man liegen, bis durch eintretende Erhärtung die Plastizität der Masse etwas herabgemindert ist, und bildet nun nach einem Modell eine Preß- oder Druckform, die in mäßiger, steigender Wärme getrocknet wird; sie eignet sich zur Herstellung einfacher, glattgedrehter und gepreßter Glasartikel. **(O. Parkert, Sprechsaal 1909, 59.)**

Zum Auskleiden der Glasformen mit einer kohlehaltigen Schicht streicht man sie mit einem Gemenge von Sägemehl und Klebmittel aus. **(E. P. 1844/1885.)**

Als Formmaterial für Hohlglasformen eignet sich besser als Holz, dessen Lebensdauer beschränkt, und als Eisen, das zu schwer ist und das Glas leicht färbt, eine Masse, die man durch Pressen von Holzkohlenpulver oder Ruß mit Gips, Kaolin und Teer oder Melasse als Bindemittel erhält. Die Formen werden nach dem Swanschen Verfahren gepreßt, bei etwa 600° verglüht und durch Ausdrehen fertiggestellt. Zur Erhöhung der Lebensdauer dieser Kohlenformen, die an und für sich jene der Holzformen um das 8—10fache übertrifft, feuchtet man sie vor jedem Einblasen stark an. **(W. Grull, Sprechsaal 1905, 639 u. 677.)**

Über die Holzmodelle zur Herstellung der Eisenform mit Rücksicht auf den Rauminhalt der zu fabrizierenden Gläser siehe **G. Hegedüs, Sprechsaal 47, 445.**

Eine zur Herstellung von Preßglasformen geeignete Legierung erhält man durch Zusammenschmelzen von 100 Tl. Eisen mit 10—25 Tl. Nickel oder Kobalt. **(D. R. P. 34 137.)**

485. Sätze für verschiedene Gebrauchsgläser. Kapillaren, Glaswolle.

Über die Rohglasfabrikation siehe **Sprechsaal 45, 611.**

Als Normalsatz für die Fensterglasherstellung in Wannenöfen können nach **C. J. Brockbank** die Mengenverhältnisse 557 (548) Tl. Sand, 171 (165) Tl. Kalkstein, 230 (263) Tl. Glaubersalz, 25 (4) Tl. Soda, 14 (17) Tl. Kohle, 2 (2) Tl. Arsenik und 1 (1) Tl. Braunstein dienen. **(Keram. Rundsch. 28, 37 u. 57.)**

Siehe auch die Vorschriften zur Herstellung von Salin-(Kali-)glas, Fensterglas und rot, blau und grün gefärbten Gläsern in **Glasind. 31, 89.**

Nach Sprechsaal 1911, 274 wird für reines Tafelglas, das neben halbweißem Fensterglas eingeschmolzen werden soll, ein Satz aus 100 kg reinem Sand, 34 kg 98 proz. Soda, 29 kg Marmormehl, 25 kg Scherben, 250 g Braunstein und 250 g Antimon empfohlen. Weitere vier Vorschriften im Original.

Tafelglas wird wesentlich beständiger, wenn man ihm Magnesiumoxyd und besonders Tonerde, letztere in der Menge bis zu 2%, zuführt, wobei noch der Vorteil erzielt wird, daß die Wannensteine nicht angegriffen werden, so daß keine Verunreinigung des geschmolzenen Gemenges stattfinden kann. Nach **Brockbank** ist es jedoch wahrscheinlicher, daß infolge des Tonerdegehaltes seltener steinige, infolge Entglasung gebildete Partien sich vorfinden, die mit Tonteilchen verwechselt worden sind. Bei einem Gehalt der Glasmasse an Tonerde von 3% wird die Viscosität des Glases wesentlich erhöht. **(Sprechsaal 47, 509.)**

Über die Fabrikation des handgearbeiteten Spiegelglases im Böhmerwald siehe **H. Schall, Keram. Rundsch. 20, 311 u. 324.**

Die Angabe von Sätzen für Weiß-, Halbweiß-, Feinweiß-, Wannenweiß-, Cylinder-, Kelchwaren-, Medizin-, Kochkolben-, Wasserstands-, Glühlampen-, Krystall- und Halbkrystallglas findet sich in **Glasind. 1919, 329** u. **338.**

Die Herstellung von Glasperlen und anderen durchlochten Glasgegenständen ist in **D. R. P. 34 724** beschrieben.

Über die Fabrikation der böhmischen Glasperlen siehe **Sprechsaal 46, 52.**

Über die Fabrikation der vollen Glasperlen siehe **W. Hannich, Sprechsaal 53, 344 u. 355.**

Die Fabrikation der Glasmärbel, Verschlußkugeln und Kracherlkugeln ist in **Sprechsaal 47, 100** u. **115** beschrieben.

Zur Herstellung von Glasschrot für Federreiniger, die in der Hausindustrie oder fabriksmäßig aus Glasstangen gefertigt werden, empfiehlt es sich nach **Sprechsaal 1911, 668** einen grünen Glassatz aus 100 kg Sand, 32 kg Soda, 4 kg Mennige, 15 kg Kalkstein, 1 kg Kaliumbichromat, 200 g Eisenoxyd und 250 g Kupfervitriol zu verwenden. Man kann Glasschrot auch aus Natronglasbrocken durch Rundung zwischen Läufersteinen herstellen.

Nach **Sprechsaal 1911, 214** ist ein Satz für Glühlichtkolben: 110 kg Sand, 80 kg Pottasche, 65 kg Mennige und 12 kg kohlensaurer Baryt; für Gelb setzt man 2 kg Weizenmehl oder Pflaumenkerne zu, für Hellgrün 600 g chromsaures Kali, für Dunkelgrün 600 g chromsaures Kali und 400 bis 500 g Eisenoxyd, für Gelbgrün 800 g chromsauren Baryt, für Blau 1—2 kg Kupfervitriol und für Dunkelblau außerdem noch 50—100 g Kobalt. Kupfer- und Goldrubin werden am besten durch Überfang hergestellt. Weitere vier Vorschriften im Original.

Eine Magnesiaglasmasse, die einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten besitzt als ein Kalkglas gleicher Weichheit und sich daher besser für elektrische Glühbirnen eignet, erhält man aus dem Molekularverhältnis : 100 Kieselsäure, 20—36 Alkalioxyd und 6—36 Erdalkalioxyd; letzteres soll mindestens 40% Magnesium enthalten. **(E. P. 145 428.)**

Weitere Sätze zur Erzeugung elektrischer Glasbirnen sind in **Sprechsaal 1912, 727** angegeben.

Ein Verfahren zum Regenerieren elektrischer Glühlampen durch Aufschneiden und folgendes Wiederzusammenschmelzen ist in **D. R. P. 322 307** geschützt.

Zur Herstellung von Thermoskolben wird nach **Sprechsaal 1911, 215** ein Satz verwendet, der aus 100 kg Sand, 22 kg 96 proz. Soda, 10 kg 82 proz. Pottasche, 5 kg Natronsalpeter, 1 kg Tonerdehydrat, 15 kg Kalkspat, 6 kg Mennige, 6 kg Borax und 6 kg Zinkoxyd besteht. Die Herstellung der Thermoskolben selbst wird geheim gehalten.

Zur Herstellung von Konservengläsern aus Weißglas, deren Inhalt nachträglich pasteurisiert werden soll, muß ein Glassatz verwendet werden, der besonders homogen gemischt ist, um ungleichmäßige Spannungen zu vermeiden, besonderer Wert ist auch auf den Kühlprozeß zu legen. Im übrigen kann man, wenn man auch noch für gleichmäßige Wandstärke Sorge trägt, jeden kieselsäurereichen und alkaliarmen Hohlglassatz verwenden. Z. B.: 100 kg Sand, 30 kg Soda, 15 kg Kalkspat, 3 kg Pottasche, 2 kg Borsäure und 3 g Nickeloxyd. Weitere sieben Vorschriften im Original. **(Sprechsaal 1911, 323.)**

Nach **Sprechsaal 1911, 95** wird ein Glassatz für Sauerbrunnenflaschen hergestellt aus 100 kg Sand, 25 kg Basalt, 38—40 kg Kalkspat, 37 kg Sulfat, 10 kg Flußspat und 2 kg Kohle. Dieser Satz ist weich genug um auch, wenn keine besonders gute Kohle vergast wird, ein gutes Flaschenglas zu liefern; es muß sehr gut gekühlt werden, außerdem darf die Wanne im Arbeitsraum nicht zu kalt werden, da sonst leicht Entglasung eintritt.

Über die Fabrikation der Champagnerflaschen aus guten, von anderem Glase durch ihren höheren Kalkgehalt unterschiedenen Flaschengläsern, unter Verwendung von Soda als Flußmittel, berichtet **E. Plenske** in **Sprechsaal 45, 732**; vgl. **M. v. Reiboldt, ebd. S. 546.**

Über den Einfluß der Zusammensetzung des Objektträger- und Deckgläschenglases auf die Haltbarkeit mikroskopischer Objekte siehe **R. Weber, Ber. 1892, 2374.** Das Glas für Objektträger besteht aus reinen Alkali- und Kalkcarbonaten neben eisenfreiem Sand, wobei der Kalkgehalt der leichten Schmelzbarkeit der Gläser wegen oft knapp bemessen ist, so daß dieses sog. Salinglas starkem Beschlagen unterworfen ist. Ein geeignetes Satzverhältnis ist mit 6—7 Tl. SiO_2, 1 Tl. CaO, 1—1,3 Tl. $K_2O \cdot Na_2O$ angegeben. In derselben Reihenfolge besteht für Deckgläschen das Verhältnis 4,7 : 1 : 0,9 und 6,6 : 1 : 1,1.

In **Sprechsaal 1919, 277,** wird die Fabrikation der Uhrgläser unter Angabe von Krystall- und Halbkrystallglassätzen beschrieben und die Aufnahme der einfachen Fabrikation in Deutschland befürwortet.

Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung von Uhrgläsern findet sich schon in **Sprechsaal 1885, 305.**

Zur Herstellung von Glascapillarröhren zieht man die Glasschmelze über einen Metalldraht und löst diesen dann mit Säure heraus bzw. entfernt ihn, wenn er durch die Säureanätzung dünn geworden ist, durch Herausziehen. **(D. R. P. 306 004.)**

Über maschinelle Erzeugung von Glaswolle siehe **Sprechsaal 1909, 273.**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Glasgespinst, bei denen das geschmolzene Glas am Orte bleibt und der sich ablösende Tropfen im selbständigen freien Fall auf eine bewegte, die Fortspinnung bewirkende Unterlage fällt, sind in **D. R. P. 324 749** beschrieben.

Um Glasfäden verweben zu können und ihr Splittern beim Bruch zu vermeiden, werden sie mit durchsichtigen, in trockenem Zustande geschmeidigen Massen (Kollodium, Kautschuk, gehärteter Gelatine u. dgl.) überzogen. **(D. R. P. 193 254.)** Zu Kleidungsstoffen läßt sich die

Glaswolle jedoch, auch wenn sie sehr fein gesponnen ist, niemals verwenden, da die Ablösung einzelner Splitter unvermeidlich ist, wodurch gefährliche Hautentzündungen hervorgerufen werden können.

486. Krystall- und Preßglas. Borosilicatgläser.

Ein Verfahren zum Pressen von Glasgegenständen wie Kugeln, Knöpfe oder Glassteine aus weicher Glasmasse ist in **D. R. P. 288 807** beschrieben.

In **Sprechsaal 1894, 255** wird die Herstellung guten Preßglases beschrieben; es finden sich ferner nähere Angaben über die Bedingungen, unter denen ein gutes Preßglas erhalten wird. Der Satz besteht aus 100 kg Sand, 22 kg Melasse, 15 kg gebranntem oder 18 kg rohem Kalk, 15 kg Soda, 5 kg Zinkweiß; zur Entfärbung werden 2 g schwarzes Nickeloxyd und 10 g Antimonoxyd beigegeben.

Für Preßglas verwendet man in Amerika nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1896, 688,** und zwar für Weißglas 100 Sand, 36 Soda, 8 Natronsalpeter, 13 Kalkstein, 0,5 Arsenik, 0,15 Braunstein und für Opakglas einen Satz von 100 Sand, 43 Kryolith, 9 Zinkoxyd, 0,6 Arsenik und 0,3 Braunstein. In Frankreich und Belgien ist die Zusammensetzung der Sätze etwas anders.

In **Sprechsaal, 1912, 283** wird als Satz für dünne, kleine Preßglasgegenstände ein Gemenge von 100 Sand, 36 Soda, 40 Feldspat, 16 kohlensaurem Baryt, 30 Kalkspat empfohlen; entfärbt wird zweckmäßig mit 2—3 g Nickeloxyd.

Ein Satz für feines Preßbleikrystall, das für Service verwendet wird, die nachgeschliffen werden müssen, besteht nach **Sprechsaal 1893, 341** aus 900 (kg) Sand von Hohenbocka, 325 Soda, (98 proz.), 100 Kalkspat, 15 Kalisalpeter, 60 Mennige und 900 Scherben desselben Glases. Zur Entfärbung werden 1,25—1,75 kg Braunstein und 5—10 g Kobaltrosa, d. i. phosphorsaures Kobaltoxydul, zugesetzt. Die Färbemittel werden mit 50 kg Sand innig vermengt und dem Versatze in bestimmten Mengen beigefügt.

Versätze für Krystall- und Weißpreßglas in Türkischblau, Goldgelb und Milchweiß mit einem Ansatz von 100 Tl. Sand und 3—5 Tl. Salpeter sind in **Glasind. 31, 81** angegeben.

Nach **Kraft und Stoff Nr. 265** haben sich Hochspannungsisolatoren aus Preßglas in zweijähriger Betriebszeit sehr gut bewährt und erscheinen den Porzellanisolatoren ebenbürtig. **[530].**

Zur Erzeugung weißer Kalk- oder Bleikrystallgläser setzt man dem Rohstoffgemenge zur Bildung einer es vor den Feuergasen schützenden flüssigen Decke 0,1—0,12% des Gewichtes der benutzten kohlensauren Alkalien Natriumsulfat zu, das flüssig zur Oberfläche steigt, dort die rauchende Flamme abhält, zum Teil reduziert wird und im verbleibenden Rest während des Läuterungsprozesses allmählich verdampft. **(D. R. P. 157 135.)**

Von vier Vorschriften zur Herstellung besten böhmischen Krystallglases **(Sprechsaal 1911, 635)** sei folgende zitiert: 100 kg reinster Quarzsand, 35 Pottasche, 42 Mennige, 5 Salpeter, 1—2 g Nickeloxyd und 100 g Arsenik. Oder nach **Sprechsaal 1911, 451:** 100 kg Sand, 65 kg Mennige, 25 kg Solvaysoda, 5 kg Salpeter und als Entfärbungsmittel Braunstein und Kalisalpeter nach Bedarf.

Ein vorzügliches Krystallglas, das besonders im Schliff prachtvollen Glanz zeigt, wird nach **Sprechsaal 1912, 34** hergestellt aus einem Satz von 100 Sand, 12 Mennige, 13 Kalk, 33 Pottasche, 20 Soda, 4 Salpeter, 0,18 Braunstein und 0,15 metallischem Antimon. Die Rohmaterialien müssen stets völlig eisenfrei sein, auch muß die Schmelze bei möglichst hoher Temperatur in oxydierender Flamme gebrannt werden. Man arbeitet am besten in verdeckten Häfen, um eine Reduktion des Glases durch die Feuergase zu vermeiden, und in offenen Häfen nur, wenn man eine besonders reine, sehr heiße Flamme zur Verfügung hat.

Es ist übrigens eine bekannte Erscheinung, daß Krystallglas, auch ohne Zusatz von Mennige hergestellt, zum Vergilben neigt, und zwar scheint dieses Gelbwerden bei den mit Braunstein entfärbten Gläsern darauf zurückzuführen zu sein, daß die Mangan- und Eisenverbindungen durch das Sonnenlicht zersetzt werden. In diesem Falle, und wenn nicht die sonstige Zusammensetzung des Satzes, die Weichheit des Glases oder eine rußige, unreine Flamme die Schuld tragen, läßt sich dieses gelb gewordene Glas nach **Sprechsaal 1912, 623** durch Wiedererhitzen (Auftempern) wieder weiß machen und der gelbe Stich verschwindet dann um so sicherer je härter das Glas war.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von reinem, stark lichtbrechendem Krystallglas mit Borax als wesentlichem Zusatz finden sich in **Sprechsaal 1912, 508.** Der Borax erhöht zwar bis zu einer gewissen Menge zugesetzt das Lichtbrechungsvermögen und den Glanz, doch läßt sich durch gleichzeitigen Zusatz von Mennige ein wesentlich höherer Effekt erzielen. Jedenfalls kann man letztere durch Borax nicht vollständig ersetzen, wenn man reine, stark lichtbrechende Goldrubin-, Kupfer-, Flintgläser oder Straß erhalten will. Ein erprobter Satz besteht z. B. aus 100 Sand, je 10 Soda und Mennige, je 12 Kalkspat und Borax, 20 Pottasche und 3 Salpeter.

Weitere Vorschriften zur Herstellung rein weißen Glases zu Tafelservicen ohne Pottasche in verdeckten Häfen finden sich in **Sprechsaal 1912, 381.** Bei Verwendung reinster Materialien wird ein entsprechender Satz, z. B. zusammengestellt aus 100 kg Sand, 34 kg Soda, 18 kg Kalkspat, 250 g Braunstein und der entsprechenden Menge Nickeloxyd.

Siehe ferner die zahlreichen Vorschriften zur Herstellung weißer Bleigläser für klingende Trinkservice, Krystalltafelgläser, Halbkrystall für gewöhnliche Ware usw. in **Sprechsaal 1896, 1326.**

Über ein neues, chemisch widerstandsfähiges Borosilicatglas von sehr kleinem Ausdehnungskoeffizienten, das gegen Bruch und Stoß unempfindlicher ist als emaillierte irdene

Gefäße oder Töpferwaren und sich besonders zur Herstellung von Backformen eignet, da Glas Hitzestrahlen weniger reflektiert als Ton und Metalle und die Brote daher schneller und besser ausbacken, siehe **E. C. Sullivan** und **W. C. Taylor,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 417.** Vgl. **[477].**

Einen auf nassem Wege gefällten Glassatz erhält man, wenn man 20 Tl. Zinkvitriol in Wasser löst und diese Lösung durch eine andere wässerige Lösung von 16 Tl. Borax und 16 Tl. Ätznatron fällt, der vorher 40 Tl. Wasserglas zugesetzt wurden. Die aus ziemlich verdünnten Lösungen erhaltene Fällung von kiesel-borsaurem Zinkoxydnatron wird völlig ausgewaschen, getrocknet, geröstet und entweder für sich allein oder mit 5—10% Boronatroncalcit geschmolzen. Man erhält auf diese Weise glänzende Gläser von großer Reinheit. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1864/65, S. 86.)**

Ein bleifreies Glas aus 25 Tl. Boronatroncalcit, 27 Tl. Lepidolithglimmer, 17 Tl. kohlensaurem Zinkoxyd oder 11 Tl. Zinkoxyd und 28 Tl. Quarzmehl besitzt bei großer Härte eine das Bleiglas erreichende Lichtbrechung und übertrifft das Bleiglas an Widerstandsfähigkeit gegen Verwitterung und Erblindung. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1864/65, S. 85.)**

487. Optische, Blei-(Thallium-) und Barytgläser.

Über die Herstellung optischer Gläser siehe **O. Parkert, Glasind. 30, 33.** Ferner die umfassende Arbeit über die verschiedenen optischen, chemischen und Gebrauchsgläser von **Glinzer** aus dem Jenenser glastechnischen Laboratorium in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 743.**

Über die Bleiglas-(Kompositionsglas-)industrie siehe die Ausführungen von **W. Hannich** in **Sprechsaal 53, 262.**

Optische Linsen bestanden früher aus einer Kombination von stark brechendem, schwach streuendem Kalk-(Kron-)glas und einem Blei-(Flint-)glas mit den umgekehrten Eigenschaften. In den modernen optischen Gläsern von Zeiß in Jena erscheinen die Lichtbrechungs- bzw. -zerstreuungserscheinungen in weit höherem Maße als Funktion der chemischen Zusammensetzung der Gläser. Das alte Kronglas ist in diesen Linsen oder Prismen ersetzt durch den aus 59% Phosphorsäure, 3% Borsäure, 28% Bariumoxyd, 8% Tonerde und 1,5% Arsen erschmolzenen, durch besonders hohe Brechung und geringes Streuvermögen ausgezeichneten Phosphatkron S 40, das Flintglas durch den Boratflint S 7, bestehend aus 56% Borsäure, 32% Bleioxyd und 12% Tonerde. Linsen, die zum Unterschied von diesen Doppelanastigmaten für direkte Beobachtung (Spektroskopie) bestimmt sind, bestehen dagegen aus stark streuendem, wenig brechendem Flintglas, das aus 80% Bleioxyd und 20% Kieselsäure erschmolzen ist. Dieses Glas besitzt bei dem hohen spez. Gewicht von 6,33 den besonders großen Brechungsexponenten 1,963. Diese Gläser sind ebenso wie die Phosphat- und Barytgläser äußerst empfindlich gegen äußere Einflüsse, besonders gegen Feuchtigkeit, namentlich dann, wenn sie Alkalien enthalten, sie ziehen dann direkt Feuchtigkeit an und erblinden in kurzer Zeit.

Das Blei wird dem Glassatze meist als Mennige (Pb_3O_4), die zugleich oxydierend, klärend und entfärbend wirkt, seltener als Bleiglätte (PbO) zugeführt, da dieses Oxyd wegen seines Gehaltes an metallischem Blei zu Trübungen führt. Das Bleiglas zeichnet sich vor allem durch sein hohes spez. Gewicht (über 3,0) aus; es bildet den Hauptbestandteil der Blei-Krystall- und zusammen mit Kalkglas der Halb-Krystallgläser. Durch teilweisen Ersatz des Bleies in dem Normalsatz: 3 Tl. Sand, 2 Tl. Mennige und 1 Tl. Pottasche durch Zinkoxyd oder Baryt wird der Schmelzpunkt des Glases erhöht, die Lichtbrechung jedoch nicht wesentlich herabgemindert, auch Wismut und Thallium vermögen das Blei nur zum Teil zu ersetzen. Gläser, die mehr Blei enthalten als der Zusammensetzung $6\,SiO_2 \cdot K_2O \cdot PbO$ entspricht, sind wenig widerstandsfähig gegen äußere Einflüsse.

Bleihaltige und bleifreie Gläser, z. B. Lampenzylinder, lassen sich nach **D. Gewerbeztg. 1868, Nr. 26** durch den Klang unterscheiden, den sie freihängend beim kurzen Anschlagen geben. Bleigläser geben einen weichen Glockenton, Kalkgläser klingen hart.

Zu den bleireichsten Gläsern zählt das Jenenser schwere Silicatflint mit 80% PbO auf 20% SiO_2 und das Borat-Flintglas, bestehend aus 32% PbO, 56% B_2O_3 und 12% Tonerde. Die Borsäure erhöht die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen chemische Einflüsse und schroffen Temperaturwechsel und bildet daher den Hauptbestandteil des völlig alkalifreien Jenaer Geräteglases, das 65% SiO_2, 15% Borsäure, 12% Bariumoxyd, 4,2% Tonerde und 3,5% arsenige Säure enthält. Auch das Jenaer Duraxglas für Wasserstandsgläser ist ein Borosilicat ebenso wie das Lampenzylinderglas für Auerlicht.

Die Ursache der Streifenbildung in optischen Glasflüssen scheint nach Untersuchungen von **L. E. Dodd** und **A. R. Payne** durch Gasblasen in der Mitte der Glasmasse hervorgerufen zu werden; durch Anwendung von Druck läßt sich der Übelstand vermeiden und auch allgemein die Güte des Glases verbessern. **(Zentralbl. 1920, IV, 404.)**

Über die Erzeugung optischer Gläser mit farbigen Streifen zur Abhaltung grellen Lichtes aus weißem, einseitig mit lokal abzuschleifendem Farbenglasfluß emailliertem Krystallglas siehe **D. R. P. 293.**

Das für verschiedene optische Zwecke und zur Herstellung künstlicher Edelsteine vielfach verwendete Thalliumglas stellt man nach Lamy, **Dingl. Journ. 181, 76** her aus 300 Tl. Sand,

200 Tl. Mennige und 335 Tl. kohlensaurem Thallium. Das Gemenge schmilzt leicht und liefert ein spezifisch schweres und stärker lichtbrechendes Glas als der entsprechende Kaliglassatz.

Über die Fabrikation von Barytglas siehe **Jeane, D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 48.**

Barytgläser sind schwerer als kalkhaltige Gläser, haben ein größeres Lichtbrechungsvermögen und größeren Glanz als diese, ferner sind sie elastischer und zäher, in der Härte und im Ausdehnungskoeffizienten jedoch kaum unterschieden. Sie schmelzen leichter als die mit schwefelsaurem Natron allein dargestellten, erfordern weniger Alkali, geben ein glänzendes Glas und sind billiger. Sätze, z. B. 100 Tl. schwefelsauren Baryt, 35 Tl. schwefelsaures Natron, 100 Tl. Sand, 6,1 Tl. Koks- oder Holzkohlenpulver, 2 Tl. Kaolin, 1 Tl. Kalkhydrat, sind in **Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 826** angegeben. Die Menge des schwefelsauren Natron kann je nach der beim Schmelzen angewendeten Temperatur vermindert werden; vorstehend sind die Maximalwerte angegeben. Der Kaolin dient zur Härtung des Glases und kann je nach der gewünschten Härte in größeren oder kleineren Mengen beigegeben werden.

Über Barytglas findet sich eine Arbeit in Sprechsaal 1895, 687. In dem Maße, als der Gehalt des Glassatzes an kohlensaurem Baryt steigt, wird es weniger widerstandsfähig gegen saure oder ätzende Chemikalien, dagegen steigt der Glanz, so daß dieses Glas ähnlich wie das Bleiglas zur Anfertigung optischer Gläser dienen kann. Ein brauchbarer Satz in sehr heißem Ofen setzt sich zusammen aus 100 Tl. Quarzsand, 25 Tl. 90 proz. Pottasche, 10 Tl. 90 proz. Soda, 20 Marmor, 20 Witherit (Bariumcarbonat) und 100 Scherben. **Zur Entfärbung fügt man der Masse 3 Tl. Kalisalpeter, 1 Tl. Arsenikmehl, 0,2 Tl. calcinierten Borax,** etwa 0,125 schwarzes Nickeloxydul und 0,01 phosphorsaures Kobaltoxydul hinzu. Mit der Höhe des Barytzusatzes steigt auch die Färbbarkeit dieser Gläser.

Ein weiches, gut schleifbares Barytglas mit geringem Mennigegehalt kann zwar mit dem Bleiglas nicht konkurrieren, doch kann man nach Sprechsaal 1912, 127 mit einem Satz, der auf 100 kg Sand je 18 Soda, Pottasche und Mennige, je 10 kohlensauren Baryt und Kalkspat, je 2 Borax und Salpeter, 1 Arsenik und 0,003 Nickeloxyd enthält, ein gut schleifbares, glänzendes Glas erhalten. Im Original finden sich noch sieben weitere Vorschriften. Vgl. die wertvolle Arbeit von H. E. Benrath über Herstellung und Analyse der Barytgläser in Dingl. Journ. 202, 422.

488. Temperaturwechselbeständiges, schwer schmelzbares Glas.

Thermometerglas darf sich durch Erhitzen nicht soweit verändern, daß die Ausdehnung die Normalpunkte der Skala herunterdrückt, da dann der alte Zustand erst allmählich wiederhergestellt wird. Frei von diesen thermischen Nachwirkungen sind neben reinen Kali- oder Natrongläsern Borosilicate (z. B. 59 III, Jena), bestehend aus 72% SiO_2, 12% B_2O_3, 11% Na_2O und 5% Al_2O_3, oder das Jenenser Thermometerglas 16 III mit 67,3% SiO_2, 2% B_2O_3, 14% Na_2O, 7% CaO, 7% ZnO und 2,5% Al_2O_3, das sich in der Zusammensetzung dem allerdings wesentlich borsäurereicheren (15%), zinkfreien Jenaer Geräteglas nähert.

Ein bei 430—440° schmelzendes Thermometerglas setzt sich nach **O. Schott** zusammen aus einem Satz von 11% Natron, 5% Tonerde, 12% Borsäure, 0,05% Manganoxyd und 71,95% Kieselsäure. Diese Gläser zeichnen sich auch durch sehr niedrige Ausdehnungskoeffizienten aus, so daß durch ihre Verbindung mit Gläsern hoher Ausdehnung Gefäße mit einem von der Temperatur unabhängigen Volumen angefertigt werden können. Bedingung bei der Herstellung von Thermometern ist sehr sorgfältige allmähliche Kühlung des Glases vor der Füllung und längere Behandlung der fertigen Thermometer in siedendem Schwefel, zu dem Zwecke, um vorhandene Spannungen zu beseitigen. **(Z. f. Instrumentenk. 1891, 330.)**

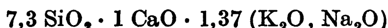
Über die Herstellung und das geeignetste Material für Wasserstandsröhren siehe **F. Krull, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 309.**

Die Wasserstandsglasröhren, an deren Zusammensetzung besonders hohe Anforderungen gestellt werden, da sie ständig dem Einfluß sehr heißen Wassers ausgesetzt sind, werden als Verbundglasröhren angefertigt, bestehen daher aus zwei konzentrisch übereinandergelagerten, innig verbundenen verschiedenen Glasschichten, von denen die innere bei geringerer Dicke den kleineren, die äußere, stärkere, den größeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Als widerstandsfähiges Innenrohr dient ein Thermometerglas von der Zusammensetzung


$$5\,Al_2O_3;\quad 11\,Na_2O;\quad 0{,}05\,Mn_2O_3;\quad 12\,B_2O_3;\quad 71{,}95\,SiO_2;$$

es ist also ein kalkfreies Natriumaluminiumborosilicat, das dem Auslaugen durch heißes Wasser den relativ größten Widerstand entgegensetzt. In einer wertvollen Arbeit veröffentlicht **F. Förster** in **Ber. 1892, 2494** weiter Daten über die Angreifbarkeit der Gläser durch Alkalien verschiedener Konzentration, Temperatur und Zusammensetzung und gelangt zu den Schlüssen: Kaustische Alkalien, besonders Natronlauge, dann Kalilauge, Ammoniak und schließlich Baritwasser greifen das Glas mit steigender Temperatur und wachsender Konzentration erheblich stärker an als Wasser und auch kohlensaure Alkalien und Salze, besonders jene, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden, wirken zerstörend auf die Gläser.

Ein gegen Wasser und Alkalien widerstandsfähiges Glas erhielt **R. Weber** (s. u.) nach den Verhältniszahlen



$$7{,}3\ SiO_2 \cdot 1\ CaO \cdot 1{,}37\ (K_2O,\ Na_2O)$$

aus 100 Tl. Sand, 24,7 Tl. Kalkspat, 13,9 Tl. Pottasche, 25,4 Tl. Soda und 2,6 Tl. Tonerde.

Zur Herstellung eines Glases von erhöhter Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel verarbeitet man Kieselsäure, Borsäure, Alkali und Antimonoxyd in den Mengen, daß bei einem Gehalt des Satzes an Kieselsäure von mindestens 50%, der Anteil der Borsäure 10—30%, jener des Antimonoxyds 1—15% und die Alkalimenge 0,5—10% beträgt. Für Gläser höchster Widerstandsfähigkeit bleibt der Spielraum für die Borsäure auf 15—25%, jener für Antimonoxyd auf 4—10% und die Alkalimenge auf 1—4% beschränkt. Trübungsmittel sollen nicht mehr als 2% zugesetzt werden. Das Glas eignet sich zur Herstellung von Zylindern, Birnen, Glocken, Schirmen, Spiegeln und Linsen für Beleuchtungszwecke bzw. für Scheinwerfer. **(D. R. P. Anm. Sch. 39 236, Kl. 32 b.)**

Zur Herstellung eines besonders für Wasserstandsröhren und chemische Gerätschaften sehr geeigneten, widerstandsfähigen Glases schmilzt man mindestens 50 Tl. Kieselsäure mit 4—15 Tl. Tonerde, 3—11 Tl. Kalk, 5—15 Tl. Borsäure und 4—14 Tl. Alkali (8—12 Tl. Soda) in einem derartigen gegenseitigen Verhältnis, daß die Gesamtmenge von Tonerde und Kalk mindestens die Hälfte und höchstens das Fünffache des Borsäuregehaltes beträgt, wobei bei Verwendung von 8—12 Tl. Natron mindestens 6 und höchstens 12 Tl. Tonerde verwendet werden sollen. **(D. R. P. 273 707.)**

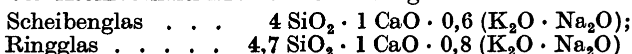
Zur Erzeugung besonders hochschmelzender Gläser ersetzt man im gewöhnlichen Natrium-Calcium-Silicatglas das Natrium durch Rubidium und erhält so bei Annahme der Grundformel



$$M_2O \cdot CaO \cdot 6\ SiO_2 \ldots \quad \dot{M} = Na,\ K,\ Rb$$

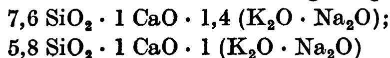
Natriumglas vom Schmelzpunkt 800° bzw. Kaliglas, das bei 900° schmilzt, und Rubidiumglas vom Schmelzpunkt über 1000°. **(D. R. P. 240 085.)**

Ein ebenfalls seiner Schwerschmelzbarkeit wegen allgemein nicht verwertbares sehr widerstandsfähiges Glas, das sich vor allem in einer Salzsäureatmosphäre unverändert und beschlagfrei hält und daher besonders geeignet ist zur Herstellung von Fensterscheiben- oder Leuchtturmlinsenglas zeigt die Atomverhältniszusammensetzung



Scheibenglas . . . $4\ SiO_2 \cdot 1\ CaO \cdot 0{,}6\ (K_2O \cdot Na_2O)$;
Ringglas . . . . . $4{,}7\ SiO_2 \cdot 1\ CaO \cdot 0{,}8\ (K_2O \cdot Na_2O)$

und wird demzufolge aus einem Satz von 71,23 (73,49)% Kieselsäure, 1,7 (0,51)% Tonerde und Eisenoxyd, 16,59 (14,50)% Kalk und Magnesia, — (2,5)% Kali und 10,79 (9,5)% Natron hergestellt. Zwei Hohlgläser, nahezu ebenso widerstandsfähig, zeigen das Atomverhältnis



$$7{,}6\ SiO_2 \cdot 1\ CaO \cdot 1{,}4\ (K_2O \cdot Na_2O);$$
$$5{,}8\ SiO_2 \cdot 1\ CaO \cdot 1\ (K_2O \cdot Na_2O)$$

und ein besonders für chemische Gerätschaften geeigneter Satz das Verhältnis



$$7{,}2\ SiO_2 \cdot 1\ CaO \cdot 1{,}34\ (K_2O \cdot Na_2O).$$

Dieses letztere Glas gab bei sechsstündigem Kochen an Wasser nur 0,008 Substanz ab und war überdies leichtflüssig genug, um geblasen werden zu können. **(R. Weber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 662.)**

Gasglühlichtzylinder werden am besten aus Jenaer Supraxglas erzeugt, da dieses der Entglasung unter der Einwirkung der sauren Verbrennungsgase, die die weißen Beschläge an den Lampenzylindern erzeugen, nicht zuneigt. **(R. Schaller, Journ. f. Gasbel. 56, 317.)**

Als Bleikrystallglasersatz für Lampenzylinder werden in **Sprechsaal 86, 4** die Sätze aus 100 Tl. weißem Sand, 25 Tl. Feldspat, 35 (30) Tl. Soda, 15 (27,5) Tl. Mennige und 17,5 (27,5) Tl. Kalkspat empfohlen.

Über temperaturwechselbeständiges Glas s. a. **[477].**

489. Säurebeständiges Glas und Behälterauskleidungsplattenmaterial.

Die Erzeugung säurefester Gefäße schildert **O. Kausch** in **Chem. Apparatur 1920, 49.** S. a. **[85], [683 ff.]** Ferner **Bd. II [81], Bd. III [209]** u. a. Register.

Über das Auskleiden chemischer Apparaturen mit Metallen oder säurefesten Massen, und zwar das homogene Verbleien, Verzinnen usw., das Anstreichen der Wände mit Schutzmasse, das Emaillieren der Apparate, das Auskleiden mit säurefesten Platten und Glas, siehe die Mitteilungen von **F. Schüler, Chem.-Ztg. 1921, 315.**

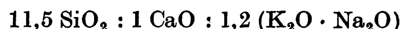
Wenn man vom Quarzglas oder vom Siloxyd absieht, sind alle Glasarten mehr oder weniger säureunbeständig, und zwar steigt diese Unbeständigkeit in dem Maße, als der Versatz reich an Alkalien ist. Soll nun ein möglichst säurebeständiges Glas zugleich auch an der Lampe schmelzbar sein, so ist es zweckmäßig nach **Sprechsaal 1912, 61** einen Versatz von 100 Tl. Sand, 30 Tl. Soda, 6 Tl. Pottasche, 2 Tl. Borax, 18 Tl. Kalkspat und 2 Tl. Kalifeldspat zu verwenden oder von dem Satz für böhmisches Geräteglas auszugehen, der auf 70 Tl. Sand, 26 Tl. Pottasche,

6 Tl. Soda, 14 Tl. Kalk und $^{1}/_{2}$ Tl. Tonerdehydrat enthält. Diese Gläser sind wie gesagt schwer schmelzbar, lassen sich jedoch vor der Lampe noch verarbeiten. Siehe auch die weiteren Vorschriften im Original.]

Besonders bei Verwendung, kalkarmer und alkalireicher Gläser als Material für Akkumulator-Säuregefäße zeigt sich die fehlerhafte Zusammensetzung, wenn man das normal aussehende Glas erwärmt. Beim langsamen Erhitzen blättert dann die Oberfläche in durchsichtig bleibenden Lamellen ab, bei schnellem Erhitzen dagegen tritt unter Schaumbildung und Wasserabgabe Entglasung ein. Bei Zimmertemperatur wurden jedoch auch im Verlauf von 15 Jahren in solchen Gläsern, die mit wässeriger Säure in Berührung standen, keine Entglasungserscheinungen beobachtet. **(F. Mylius und E. Groschuff, Z. f. anorg. Chem. 1907, 101.)**

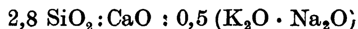
Das von **Stas** angegebene säurebeständige, nicht zu schwer bearbeitbare Glas für chemische Gerätschaften bestand aus 7,7 Tl. Kieselsäure, 7,7 Tl. Kali, 5,0 Tl. Natron und 10,3 Tl. Kalk, enthielt also gleiche Äquivalente Kali, Kalk und Natron. **(D. Gewerbeztg. 1868, Nr. 8.)**

Ein außerordentlich säurebeständiges Glas, das jedoch seiner Schwerschmelzbarkeit wegen nicht vor der Lampe geblasen werden und daher nicht allgemein zur Herstellung chemischer Geräte dienen kann, erhält man nach der Formel



$$11{,}5\ SiO_2 : 1\ CaO : 1{,}2\ (K_2O \cdot Na_2O)$$

aus einem Satz von 79,82% SiO_2, 0,40% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 6,5% CaO und 13,28% K_2O. Diese Gläser werden auch durch Wasser sehr wenig angegriffen, sind jedoch gegen Soda weniger beständig als Gläser, die z. B. die Zusammensetzung



$$2{,}8\ SiO_2 : CaO : 0{,}5\ (K_2O \cdot Na_2O)$$

besitzen. Nähere Angaben über die Herstellung chemischen Geräteglases bringt **R. Weber** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 662** und **1892, 456.**

Das zur Aufbewahrung von Getränken aller Art oder von Fruchtsäften dienende Glas soll neben Kieselsäure als Hauptbestandteile mindestens 2% Metalloxyde, darunter ein Alkalioxyd, und höchstens 20% Kalk enthalten, da dieser sich bei längerer Berührung mit alkoholischen oder organisch sauren Flüssigkeiten löst. Ein feingepulvertes Glas, das innerhalb 24 Stunden nicht mehr als 3% seines Gewichtes an verdünnte Salzsäure abgibt und während derselben Zeitdauer Chlorwasserstoffdämpfen ausgesetzt nach dem Trocknen in durchfallendem Licht keinen weißen Chloridbeschlag zeigt, ist für Zwecke der Konservenindustrie verwendbar. **(Z. f. Kohlens.-Ind. 25, 657 u. 673.)**

Nach **Sidot, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1877, 504** erhält man ein Glas, das wohl von heißen Säuren und Laugen, nicht aber von Fluorwasserstoffsäure angegriffen wird, durch Erhitzen von sauerem, phosphorsaurem Kalk mit oder ohne Zusatz von Malloxyden zur Weißglut.

Zur Herstellung von Säurebehältern preßt man in heiße Glasplatten einseitig grobkörnige, kieselsaure Tonerde ein und bettet diese Glasplatten mit der anderen Seite, nachdem man sie vorher beiderseitig mit einer dünnflüssigen Mischung aus Wasserglas und Tonerdesilicat bestrichen hat, in eine den Metallbehälter auskleidende Kittmasse aus Romanzement und gleichen Teilen Wasserglas und kieselsaurer Tonerde ein. Die Stoßfugen werden durch den vordringenden Kitt ebenfalls genügend abgedichtet. **(D. R. P. 56 973.)**

Zur Auskleidung von Apparaten und Gefäßen für die Chemische Großindustrie gegen chemische Einwirkungen erzeugt man eine Schutzwand aus mehreren Lagen dünner Steinzeugschichten mit Silicatüberzug oder dünner Glaseinlage und fügt in die erste Steinzeugschicht überdies eine Metalleinlage ein. **(D. R. P. 318 033.)** Nach dem Zusatzpatent wird nur eine Steinzeugschicht mit Silicatüberzug oder Glasplattenbelag verwendet. In letzterem Falle werden die Fugen mit dünnen Glasstreifen ausgelegt. **(D. R. P. 328 659.)**

Zur Verstärkung dieses säurefesten Belages aus Zement, Tonerdesilicat und Wasserglas überkleidet man diese Schicht mit Bleiplatten, preßt den Bleimantel an die säurefeste Masse an, überstreicht ihn dann mit derselben oder auch mit einer aus Glasmehl, Quarzpulver und Wasserglas angemachten Zementmischung und belegt diese nun mit Glasplatten. Nach einem anderen Verfahren werden ähnliche ein- oder beiderseitige Schutzüberzüge auf Eisenbehältern zur Erhöhung der mechanischen Widerstandsfähigkeit durch besondere Erhöhungen bzw. Widerhaken mit den zu schützenden Wandungen verankert. **(D. R. P. 68 168 und 67 802.)**

Als Auskleidungsmaterial für Laugen- und Säurebehälter eignen sich ferner Schwerspatplatten. Die Fugen werden mittels eines Breies aus Schwerspatpulver und Kautschuk-Terpentinöllösung abgedichtet. **(Dingl. Journ. 161, 237.)**

Als säurebeständige Plattenmasse, die sogar die Bleiplatten der Schwefelsäurekammern ersetzen sollte, diente eine als Zeiodelit bezeichnete Schmelze von 19 Tl. Schwefel und 42 Tl. Glas- oder Steinzeugpulver. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 795.)**

Zur Umkleidung von säurefesten Transportgefäßen bringt man auf die Oberfläche der Glas- oder Tonballons heiß eine erste Schicht von bituminösen (Asphalt, Pech) und faserigen (Jute, Haar) Stoffen auf, umkleidet diese Schicht mit einer federnden Lage von Wolle oder Torf und schützt das Ganze mit einer äußeren, durch Sand oder Kies verstärkten Asphaltzementschicht. **(D. R. P. 280 863.)**

490. Hart- und Drahtglas. In Glas geschmolzene Drähte.

Die grundlegende Arbeit von **F. Siemens** über die Herstellung von Hartglas findet sich in **Sprechsaal 1885, 417.**

Zur Kenntnis des Hartglases, siehe auch **Luyner** und **Feil, Dingl. Journ. 215, 186** und **218, 181.**

Über Herstellung des Hartglases, an dessen Erfindung durch de la Bastie im Jahre 1875 sich große Erwartungen knüpften und deren Prinzip im Wesen darin beruht, daß man die erweichten Gläser plötzlich abkühlt, siehe Dingl. Journ. 229, 57—66. Als Abkühlungsbäder werden Fette oder Öle verwendet, z. B. ein durch tagelanges Erhitzen auf 150—170° vom Wasser befreites Gemenge von 3 Tl. Leinöl und 1 Tl. Fett. Später wurden auch gas- oder dampfförmige Körper oder pulverförmige Substanzen, jedoch mit geringerem Erfolge, zur Glashärtung verwendet. Die großen Erwartungen, die man an die Erfindung dieses neuen Produktes knüpfte, wurden, wie gesagt, nicht erfüllt, da in dem Maße als Hartglasgegenstände Eingang in die Technik fanden, die Zahl der Explosionen dieser in unnatürlichstem Spannungszustand befindlichen Gläser immer mehr stieg, so daß es aussichtslos schien, diese Produkte überhaupt verwenden zu können. Der Hauptübelstand ist jedenfalls nicht die Tatsache gewesen, daß man Harttafelglas nicht mit dem Diamanten schneiden kann **(O. Schott, Siemens u. a.)**, wohl aber die Unzuverlässigkeit des Materiales. Vgl. **D. Ind.-Ztg. 1875, 115** u. **258**, ferner **Dingl. Journ. 216, 75.**

So wurde z. B. bei Versuchen in Pont d'Ain eine Scheibe Hartglas von 3 mm Stärke durch ein Gewicht von 100 g erst bei einer Fallhöhe von 5,75 m zerschmettert, doch zersprang es dabei explosionsartig in zahllose kleine Fragmente. Andererseits konnte ein Streifen Hartglas fast bis zur Rotglut in der Flamme erhitzt werden, ohne zu springen, und blieb unversehrt, als man ihn heiß in kaltes Wasser tauchte, und dann naß von neuem in die Flamme brachte.

Das Hartglas ist übrigens nicht härter als das gewöhnliche Glas und zeigt ebenfalls einen um die Zahl 5 liegenden Härtegrad.

Nach **Pilati (Glashütte 1875, 10)** hatte gehärtetes blaues Glas ein spez. Gewicht 2,522, die Härte 5 und enthielt 68 Tl. Kieselsäure, 10 Tl. Kalk, 2 Tl. Tonerde und 17 Tl. Alkalien, nebst Spuren von Magnesium, Eisen, Chlor, Kobalt.

Besonders hartes Krystallglas zum Erschmelzen in Topföfen erhält man durch Zusatz von Rubidium zu den sonst üblichen Rohstoffen. Das betreffende Patent **(D. R. P. 240 085 [488])** enthält jedoch nur den Hinweis auf die Schwerschmelzbarkeit nicht auf die Härte des Rubidiumglases. **(Keram. Rundsch. 20, 345.)**

Ein Verfahren zur Herstellung besonders haltbarer, gehärteter Weinhold-Devargläser (für Aufbewahrung flüssiger Luft) durch rasche Abkühlung des geblasenen Glases, wodurch es gehärtet wird und plötzlichen Beanspruchungen größeren Widerstand entgegensetzt, ist in **D. R. P. 297 361** beschrieben.

Hartglas soll man nach einer Angabe von **Th. Lubisch** auch in der Weise bereiten können, daß man das schwach rotwarme Glas in ein bei 100° siedendes Bad aus Wasser, Stärkemehl, Gummi oder Pflanzenschleim taucht, die Gläser dann, wenn die Rotglut verschwunden ist, in einen trocken erhitzten Kühlofen von etwas niedrigerer Temperatur bringt als sie das aus dem Bade gezogene Glas besitzt, und in diesem Ofen langsam erkalten läßt. So gekühlte Gläser besitzen dieselbe Härte und Widerstandsfähigkeit wie die mit Öl gekühlten, lassen sich jedoch schneiden, sprengen und schleifen. **(Sprechsaal 1882, 337.)**

Auch durch Erhitzen der in Gips, Ton oder Salpeter eingebetteten Glasgegenstände auf 800 bis 1000° und allmähliches Abkühlen während 16—24 Stunden erhält man Gläser, die gegen Druck und Temperaturveränderungen wenig empfindlich sind und in Form von Champagnerflaschen Drucken von 40—50 Atm. Widerstand entgegensetzen. **(E. P. 2824/1877.)**

Um die Haltbarkeit von Glas- und Tonwaren zu erhöhen wurde schon in **E. P. 14 462/1885** vorgeschlagen in die noch weiche Masse ein Drahtnetzwerk einzufügen und dieses mit einzubrennen.

Die Herstellung von Glasgegenständen mit Metalleinlagen ist ferner in **D. R. P. 60 560** beschrieben.

Ein feuersicheres Glas erhält man nach Sprechsaal 1911, 46 durch Einlegen von Kupfersprossen oder Drahtnetzen in ein Glas, das aus 100 kg Sand, 40 kg Sulfat, 38 kg Kalkspat und 2 kg Holzkohle gefertigt wird. Andererseits kann man sehr widerstandsfähige, gläserne Objekte für pyrochemische Zwecke auch ohne Einlagen, beispielsweise aus einem Satz erhalten, der aus 100 kg Sand, 30 kg Soda, 6 kg Pottasche, 18 kg Kalkspat, 6 kg calcinierter Tonerde, 2 kg Salpeter und ev. 3—5 g Nickeloxyd besteht. Feuersichere Gläser gibt es übrigens nicht im absoluten Sinne des Wortes, man kann nur von einer Feuerfestigkeit im begrenzten Sinne reden.

In D. R. P. 65 568 wird empfohlen die Drahtgitter oder sonstigen Metalleinlagen für Drahtglas vor ihrem Einlegen in die Masse mit Öl oder Harz zu überstreichen, um dadurch dem durch die verschiedene Ausdehnung der beiden Materialien bedingten Zerspringen der Gläser vorzubeugen.

Über Herstellung von Glastafeln mit Draht oder Asbestversteifung siehe D. R. P. 110 235 u. 110 236.

Über ein Verfahren zur Herstellung von hitzebeständigen Flach- oder Hohlgläsern mit eingelagerten Metallnetzen siehe D. R. P. 241 191. Das Prinzip des Verfahrens besteht

darin, daß man die Gläser im Netzmuster mit einem mit Flußmittel versetzten Metallpulver bestreut, dieses einbrennt, nachträglich galvanisch auf die so hergestellte leitende Oberfläche einen Metallüberzug niederschlägt und auf diesem eine Schicht von Glasflüssen oder Email einbrennt. Das Metallnetz kann auch durch das Metallspritzverfahren **[69]** aufgebracht werden.

Glasplatten für Schilder, Verblendsteine u. dgl. können jedoch auch mit einem Drahtgewebe bloß verstärkt werden, ohne daß man dieses einschmilzt, und zwar verfährt man zu dem Zweck in der Weise, daß man die Glasfläche nach D. R. P. 244 940 mit einer Lackschicht überzieht, das Drahtgewebe mit einer die Lackschicht bedeckenden weichen Kittschicht festkittet und schließlich auf der vom Glase abgewendeten Seite noch eine die Kittschicht und das Drahtgewebe überdeckende Zement- oder Gipslage aufbringt, in die man Eisenstäbe einbetten kann.

Ein Verfahren zur Herstellung von Gefäßen aus Drahtglas durch Einblasen des Glases in eine mit dem leicht gewellten oder gerippten Drahtnetz ausgelegte Form ist in **D. R. P. 305 493** beschrieben.

Zur Herstellung einer guten Verbindung zwischen Glas und den elektrischen Strom zuführenden Poldrähten leitet man durch diese während der Umpressung mit dem Glase einen Strom hindurch. **(D. R. P. 27 048.)** Vgl. **Dingl. Journ. 254, 29.**

Zum gasdichten Einschmelzen von Metalldrähten in Quarzglas oder ähnlich schwerschmelzende Gläser verwendet man eine verglasbare Masse aus 10 Tl. Kieselsäure, 1 Tl. Tonerde und 1 Tl. Bortrioxyd und Drähte aus Molybdän, am besten als Legierung mit einigen Prozent Wolfram. **(D. R. P. 290 606.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man der verglasbaren Masse zur Auflösung der oxydischen Verunreinigungen der Drahtoberflächen 1—2% Alkali oder Erdalkali, z. B. in Form von Orthoklas, zu. **(D. R. P. 293 963.)**

Zum gasdichten Einschmelzen von Drähten in schwerschmelzbare Gläser, besonders Quarzglas, verwendet man einen Glaszwischenkörper entsprechend abgestufter Zusammensetzung, dessen Bestandteile in Breiform schichtenweise, der gewünschten Abstufung der Zusammensetzung und Wärmeausdehnung entsprechend, auf eine Form aufgebracht werden, worauf man den so hergestellten Körper in der Hitze verglast und einerseits mit dem Draht und andererseits mit dem Quarz- oder schwerschmelzbaren Glas verschmilzt. Die Drähte werden vorwiegend aus Wolfram, Molybdän, Tantal oder deren ebenfalls in der Glühfadenindustrie verwendeten Legierungen hergestellt. **(D. R. P. 293 964.)**

491. Entglaste und trübe Gläser allgemein.

Unter Entglasung der Gläser versteht man den teilweisen oder vollständigen Übergang des klaren amorphen Gemenges oder einzelner Bestandteile in Krystallform, also die Trübung des Glases, wie sie bei längerem Erhitzen auf die Temperatur des beginnenden Erweichens bei sehr langsamem Abkühlen oder bei sehr langem Liegen in der Erde eintritt. Im letzteren Falle lösen sich auch gewisse Glasbestandteile unter dem Einfluß der Säuren oder Alkalien des Bodens oder auch im Wasser allein (Erblinden der Fensterscheiben, Undurchsichtigwerden der Kirchenfenster usw.).

Alte Gläser, die bei Ausgrabungen gefunden werden, tragen auf noch durchsichtigen Innenpartien alkalifreie Skelettschichten undurchsichtiger Silicate, die wegen ihrer verschiedenen Dicke Anlaß zu Lichtbeugungserscheinungen geben, so daß die Gläser wie lüstrierte Milchgläser aussehen. Alkali-, und zwar pottaschereiche Gläser neigen am meisten zur Entglasung, am wenigsten die Bleigläser.

Rasch blind werdende Fenstergläser enthielten z. B. 67% Kieselsäure, 3% Tonerde, 7% Calciumoxyd, 0,1% Magnesiumoxyd, 1% Kali und 22% Natron.

Über leicht entglasendes Glas, das man erhält, wenn man einer Glasmasse zahlreiche basische Bestandteile beigibt, siehe E. Donath und A. Indra, Sprechsaal 1911, 160.

Über Entglasungserscheinungen, hervorgerufen durch mangelhafte Aufbereitung, plötzliche Abkühlung durch Einwerfen von Scherben oder Glasmehl oder bewirkt durch chemische Verunreinigungen des Glassatzes durch schwefelsaures Natron, Kupfer, Gold oder nach **E. Enquist** auch durch gasförmiges Siliciumfluorid aus Flußspat und Kryolith, ferner über die Vermeidung der Entglasung dadurch, daß man das Glas möglichst heiß zur Verarbeitung gelangen läßt, siehe **Sprechsaal 43, 517.**

Die dem Entglasungsvorgang entsprechende Verwitterung des Glases beruht analog dem Verseifungsprozeß auf der hydrolytischen Spaltung der Glassubstanz, bei der Alkali in Lösung geht, sich in der feuchten Luft auf dem Glase niederschlägt und mit Kohlensäure einen leicht abwaschbaren Sodaniederschlag bildet. Minderwertige Gläser, die zuviel Alkali enthalten, zeigen diese Zersetzungserscheinungen besonders deutlich beim folgenden Erwärmen, das zunächst zum Abblättern der Glasschichten führt, bei höherer Temperatur, etwa 400°, jedoch die wirkliche Entglasung, d. h. die Zersetzung unter Bildung kleiner Wasserdampfblasen hervorruft. Die Bestimmung der Größe der Glasverwitterbarkeit durch Titration der abgespaltenen Alkalimenge mittels einer ätherischen Lösung von Jodeosin als Indicator beschreibt **F. Mylius** in **Sprechsaal 1908, 390, 402 u. 418. [478]**

Die Ursache der Opalescenz beruht auf der Ausscheidung von Tonerde oder von Kieselsäure oder von beiden in kolloidaler Form, die durch möglichst niedrigen Schmelzpunkt des Glases begünstigt wird, da dann die Stoffe einige Zeit suspendiert bleiben, ehe sie in Lösung gehen. Die

Abscheidung wird durch Zusatz von Feldspat in Verbindung mit einem Fluorid oder durch Doppelfluoride (Kryolith) oder durch Silicofluoride oder durch nachträgliche Beimengung eines Fluorides zur bereits geschmolzenen Glasmasse hervorgerufen, während Flußspat oder Alkalifluoride und Aluminiumoxyd nur eine leichte Opalescenz, Flußspat und Feldspat ein undurchsichtiges Glas und Aluminiumfluorid und Tonerde ein völlig klares Glas liefern. Eine andere Erklärung der Opalescenzerscheinung ergibt sich aus dem verschiedenen Lichtbrechungsvermögen des Glasflusses gegenüber jenem der Kieselsäure, der Tonerde, des Zinnoxydes, die man als die Opalescenz hervorrufende Mittel zusetzt [162], [492]. (**J. G. Smull**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 42.**)

Die bisher besprochenen Gläser waren klare, durchsichtige Lösungen von Basen in Kieselsäure. In demselben Sinne können die undurchsichtigen, milchig getrübten Gläser als starre Emulsionen, die gefärbten Gläser als feste, farbige Lösungen bezeichnet werden. Das Opal- und Milchglas enthält in der Tat im Schmelzfluß unlösliche trübende Teilchen in feiner Suspension und ähnelt darum, wenn auch nur entfernt, dem entglasten Glas, für dessen Kennzeichnung die Art der Entstehung und die krystallinische Abscheidung der Teilchen maßgebend sein sollte. Man kann bei beginnender Entglasung, hervorgerufen z. B. durch Zusatz von Krystallisationserregern (**Pelouze** impfte die Schmelze z. B. mit Sand oder Glaspulver) zuerst die Bildung sternförmig angeordneter Drusen beobachten, dann wird der Fluß marmorartig und schließlich weiß wie Email. **Réaumur** erhielt durch zwölfstündiges Erhitzen der Glasschmelze auf Porzellangarbrandtemperatur ein völlig dem Porzellan gleichendes Glas, aus dem ebenso wie aus den heutigen Milch-, Opal-, Bein-, Alabaster- oder Reisgläsern verschiedenartige Gebrauchsgegenstände hergestellt werden. (Réaumurporzellan.)

Die künstliche Trübung der Glasschmelze erfolgt im Sinne des Gesagten durch sich im Fluß lösende Stoffe wie Kryolith oder das billigere Gemenge von Fluß- und Feldspat, Calciumphosphat oder Knochenasche, Zinkoxyd oder Kieselsäure, letztere beiden in größeren Mengen, oder durch das im Glasfluß unlösliche Zinnoxyd, das in höherem Maße noch als Antimon- und Arsensäure zu stark deckenden emailartigen Gläsern führt (siehe Kap. [162] [568]).

Je nach der Menge der zugesetzten Stoffe erhält man die noch durchscheinenden Alabaster- oder Opalgläser oder bei Zusatz z. B. von 30% Kryolith reinweißes Milchglas. Auch mit schwefelsaurem Bleioxyd gewinnt man, wenn man es dem Glasflusse in der Menge von etwa 25% zugibt, ein schönes, schweres, emailartiges Glas, das beim Schmelzen viel dünnflüssiger wird als das entsprechende Zinnglas. (**Dingl. Journ. 127, 464.**)

Über ältere Methoden der Herstellung von Alabaster-, Milch-, Bein- und Opalglas mit Verwendung von Federweiß, Knochen, Zinnoxyd u. dgl. als Trübungsmittel siehe **M. Hock, Sprechsaal 1877, 70.**

492. Opal-, Alabaster-, Achat-, Bein-, Perlmuttglas.

Das beste, am Blasetisch nicht ausbrennende Trübungsmittel für Opalglas ist stets der Kryolith oder das Knochenmehl, denen man zur Erhöhung der Trübung auch noch Zinkweiß zusetzt, während der Kryolith teilweise durch Feldspat, Kaolin oder Flußspat ersetzt werden kann. Es bleibt jedoch eine häufig zu beobachtende Erscheinung, daß alle Milchgläser, die durch Fluoride getrübt sind, beim öfteren Anwärmen an Farbintensität verlieren und dabei heller und durchscheinender werden. Zahlreiche Vorschriften zur Herstellung solcher Opalgläser finden sich in **Sprechsaal 1912, 740**; es sei nur die eine Vorschrift zitiert, nach der man von einem Versatz ausgeht, der auf 100 kg Sand mit der nötigen Entfärbung 20 Soda, je 6 Pottasche und Kaolin, je 9 Kryolith und Flußspat, 20 Feldspat und 4 kg Zinkweiß enthält.

Zur Herstellung amerikanischen Opalescenzglases geht man nach **Alexander, Sprechsaal 1903, 78** von folgendem Versatz aus: 100 Tl. Sand, 35 Tl. Soda, 20 Tl. Flußspat, 40 Tl. Feldspat, 5 Tl. Mennige, 5 Tl. Natronsalpeter oder man verarbeitet bei gleicher Sand- und Sodamenge 40 Tl. Flußspat und 20 Tl. kohlensauren Baryt.

Weitere Ansätze für weißes Opalglas finden sich ferner in **Sprechsaal 1912, 96.**

Zur Herstellung eines im durchfallenden Lichte leuchtend weiß erscheinenden Glases, das das Licht mit sehr geringem Lichtverlust in einer dem Auge angenehmen Weise zerstreut, verwendet man wie üblich aluminium- und fluorhaltige Trübungsmittel gleichzeitig mit einem Chlorid, z. B. Kochsalz, in solchen Mengen, daß auf 150 Tl. der Glasgrundmischung 4—8 Tl. Aluminium und 2—4 Tl. Fluor kommen, jedenfalls so viel, daß im Glassatze weniger als 61% des Aluminiumgewichtes an Fluor und von beiden zusammen mindestens 1% des Gesamtsatzes vorhanden sind. (**D. R. P. 295 189.**)

Da sich Opalglas schlecht härten läßt, stellt man Gegenstände, die undurchsichtig sein, jedoch gehärtet werden sollen, aus einer Innenschicht von Opalglas her, die man mit härtbarem anderen Glas überfängt. (**D. R. P. 31 067.**)

Bei der Herstellung von Alabastergläsern ist es nach **Sprechsaal 1893, 780** notwendig, reine, höchstprozentige Pottasche zu nehmen und den Versatz mehrere Stunden nach anderen, gleichzeitig im Ofen geschmolzenen Gläsern einzulegen, da sie leicht ausschüren. Die Opazität des Alabasterglases kommt durch einen Entglasungsprozeß zustande und wird durch öfteres Anwärmen begünstigt. Durch größeren Zusatz von Knochenasche oder geglühtem Guano zu den gewöhnlichen Alabasterglassätzen (z. B. 100 Quarzsand, 40 Pottasche, 5 Borax, 5 Federweiß) erhält man die sog. Beingläser, von denen die weißen als Milchglas, die mit Metalloxyden gefärbten Sätze als Aurora, Seladon, Rehgrau, Isabel usw. bekannt sind.

Nach Untersuchungen von **E. Selch** enthielt ein schlechtes Alabasterglas neben sehr viel Alkali wenig Tonerde, Eisen und Kalk, so daß es sich zu 2,41%, das ist 18,5 mal so viel, in Wasser löste, als ein Normalalabasterglas von rund 73% Kieselsäure, 13% Alkali, 6% Tonerde und Eisen, 6% Kalk und etwa 4% Fluor. **(Sprechsaal 45, 408.)**

Nach **A. Silverman** ist ein teilweiser Ersatz des Kalkes und der Bleiglätte bei der Erzeugung von Opal- und Alabasterglas durch Bariumverbindungen [487] zu empfehlen, um so mehr als die dann leichter fließende Masse sich beim Pressen besser verarbeiten läßt und die reinen und tiefweiß gefärbten Gläser nicht so stark zur Rißbildung neigen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 42.)**

Zur Herstellung von Alabasterglas schmilzt man nach **Sprechsaal 1895, 389** im gedeckten Hafen 100 kg Quarzsand, 45 kg 95 proz. Pottasche, 3 kg calcinierten Borax und 5 kg kieselsaure Magnesia, schreckt mit Wasser ab und schmilzt in einem separat gebauten Arbeitsöfchen mit einem Hafen noch einmal ein. Ein öfteres Anwärmen und langsames Verkaltenlassen verstärkt die Trübung. Durch Zusatz von 700 g Kupferoxyd und 4 kg Kalisalpeter erhält man türkisgefärbtes Alabasterglas durch Zusatz von 460 g Kupferoxyd, 700 g Uranoxydnatron und 4 kg Kalisalpeter ein Glas in der Farbe des Chrysopras.

Zur Herstellung völlig weißen Achatglases eignet sich nach **Sprechsaal 1911, 82** ein Gemenge von 100 kg Sand, 12 kg Soda, 10 kg Pottasche, 10 kg Kryolith, 8 kg Mennige, 2 kg Salpeter, 3 kg Borax und 4 kg Zinkoxyd.

Ein schönes Elfenbeinglas wird nach **Sprechsaal 1892, 328** aus einem Satze hergestellt, der auf 60% Sand, 25% Melasse, 16% Knochen, 1,5% Kalk, 1,0% Salpeter, 5,0% Braunstein und je 0,25% Arsenik und Eisenhammerschlag enthält.

Nach **Sprechsaal 1911, 123** wird ein Satz für Beinglas (weißes, massives Farbenglas), das zusammen mit Tafelglas geschmolzen werden kann, hergestellt aus einem Gemenge von 100 kg Sand, 14 kg Soda, 16 kg Pottasche, 5 kg Mennige, 3 kg Salpeter, 20 kg Knochenasche und 10 kg Feldspat. Der Satz wird 2 Stunden später in die Häfen gelegt als wie jener für Tafelglas; auch wählt man für ersteres, das übrigens nur 2—3 mal geblasen werden darf, die kälter gehenden Eckhäfen. 7 weitere Vorschriften im Original.

Über Perlmutterglasherstellung und die neuerdings in Böhmen und Amerika zu seiner Erzeugung verwendeten Sätze siehe **O. Schwarzbach, Sprechsaal 53, 251.**

Zur Herstellung von Perlmutterglas, d. i. helles, halbopakes Beinglas mit Krystallüberfang, verwendet man nach **Sprechsaal 1895, 171** einen Satz, der aus 100 kg Sand, 40 kg Pottasche, 50 kg Mennige und 5—7 kg Knochen oder statt der letzteren und der Mennige 4 kg Kalisalpeter und 5—10 kg geglühten Guano enthält. Zur schwachen Färbung des Perlmutterglases werden der Masse für 100 kg Sand beigegeben: für Grüngelb: 250 g Kupferoxyd und 350 g Uranoxydnatron, für Hellgelb: 450 g Uranoxydnatron, für Hellblau: 100 g Kobaltoxyd.

Im **Sprechsaal 1912, 49** finden sich noch 5 weitere Vorschriften zur Herstellung von Perlmutter- oder Opalinglas mit oder ohne Zusatz von Glimmer. So schmilzt man z. B. den Satz für antikes Perlmutterglas nach Venezianer Art aus 150 Sand, 16 Mennige, 17 Kalk, 34 Soda und 0,60 Braunstein, taucht die genügend großen Anfangsstücke in ein Gemenge von Glaskörnern desselben Glases und Glimmer und bläst wie üblich nach dem Einwärmen und Vorformen in die Formen, worauf man in stark reduzierender Flamme anraucht, in der Iristrommel irisiert und nochmals in reinem Feuer anwärmt.

493. Milchglas, porzellanartige Gläser.

Zur Herstellung eines mattweißen Glases (Heißgußporzellan) schmilzt man 10 Tl. gepulverten Kryolith, 20 Tl. weißen Sand und 5 Tl. Zinkoxyd in Glasöfen. Die geblasenen oder gegossenen Gegenstände sollen dem feinen französischen Porzellan sehr ähnlich sein. **(D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 20 u. 25.)** Über Kryolithglas siehe ferner **Dingl. Journ. 189, 180.**

Über Milchglasfabrikation, mit Verwendung von Guano als Trübungsmittel, siehe **Schür, Chem. Zentr.-Bl. 1863, Nr. 5.** Der Guano hatte die Zusammensetzung: 78,80 Tl. phosphorsaurer Kalk, 6,13 Tl. phosphorsaure Magnesia, 0,13 Tl. phosphorsaures Eisen, 0,14 Tl. schwefelsaurer Kalk und Wasser, 14,95 Tl. Chlornatrium, schwefelsaures Kali, verbrennliche organische Stoffe Das aus dem Satz: 180 Tl. Quarzsand, 70 Tl. Pottasche, 10 Tl. calcinierte Soda, 8 Tl. Kochsalz, 6 Tl. Kalisalpeter, 20 Tl. Minium, 60 Tl. Guano, $^1/_2$ Tl. Braunstein und 3 Tl. Borax erzeugte Milchglas war weich, von vorzüglicher Milchfarbe, leicht zu verarbeiten, ohne Knoten und Schlieren.

Nach **E. T. Ellis** wird ein ausgezeichnetes, gut schleifbares Kryolithglas hergestellt aus 1 Tl. Kryolith und 2—4 Tl. reinem Quarz. **(Dingl. Journ. 188, 340.)**

Ein an Reinheit und Helligkeit dem besten böhmischen Krystall gleichendes Glas erhält man aus einem Versatz von 100 SiO_2, 20 NaF, 10 K_2CO_3, 10 Na_2CO_3 und 8 $CaCO_3$. Der Fluorgehalt ist demnach nicht die Ursache der Trübung der Gläser, da dieses Glas 1,25% Fluor enthält und doch vollständig wasserhell ist. Aus dem Versatz 100 SiO_2, 20 NaF, 8 K_2CO_3, 7 Na_2CO_3, 8 $CaCO_3$ und 6 $Al_2(OH)_6$ wurde jedoch tadelloses Milchglas erhalten, womit erwiesen erscheint, daß Fluor und Aluminium zugleich erst die Trübung ergeben. Der Kryolith kann auch durch ein tonerde- und fluorhaltiges anderes Mineral vielleicht durch manche eisenfreie Feldspate oder Kaoline ersetzt werden. In der umfassenden Abhandlung über Kryolithglas von **C. Weinreb**

(vgl. **Benrath, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1869, 329)** veröffentlicht in **Dingl. Journ. 256, 361,** bespricht der Verf. auch die fabrikatorische Umsetzung des Flußspates in Alkalifluorid.

Ein geeigneter Milchglassatz, der kalkarmen Feldspat und Kieselfluornatrium im Verhältnis 2 : 1 enthält, wird aus 100 Tl. dieses Gemisches, 170 Tl. Kieselsäure und 37,5—50 Tl. Soda zusammengesetzt, wobei der Feldspat die Zusammensetzung 68,15 SiO_2, 18,58 Al_2O_3, 8,9 K_2O, 3,45 Na_2O, 0,77 CaO, 0,11 MgO und 0,04% Feuchtigkeit besaß. **(D. R. P. 165 986.)**

Ein Trübungsmittel von hoher Säure- und Feuerbeständigkeit, guter Auftragungsfähigkeit und einer Deckkraft, die jener des Zinnoxydes gleichkommt, erhält man bei Verwendung von Calciumstannat, das kein nicht an Zinn gebundenes freies Alkali oder Erdalkali enthält und dadurch erhalten wird, daß man Alkalistannatlösung mit Calciumchlorid fällt, eine Säure zufügt, den Niederschlag trocknet und bis zur völligen Wasserfreiheit glüht. **(D. R. P. 298 376.)**

Auch Spatglassätze aus 100 Tl. Sand, 20 Tl. Flußspat, 30—36 Tl. Feldspat, 20—16 Tl. Soda, 6—12 Tl. Pottasche, 5—6 Tl. Salpeter, 5—6 Tl. Mennige und 6 Tl. Kryolith oder 8 Tl. Tonerdehydrat eignen sich nach **Fr. Fischer** zur Bereitung von Milchglas. Als Tonerdehydrat kann gewöhnliche Porzellan- oder Alaunerde dienen, die man mit Flußsäure in Aluminiumfluorid, das eigentliche Trübungsmittel, überführen kann. **(Sprechsaal 1891, 141.)**

Nach **O. Schott, Sprechsaal 1885, 386** wird ein dichtes, milchweißes Glas hergestellt aus 30 Tl. Soda, 100 Tl. Fluornatrium, 370 Tl. Kieselsäure oder aus 100 Soda, 85 Fluornatrium, 330 Kieselsäure und 75 Mennige. Durch Zusatz von Tonerde wird der erste Satz widerstandsfähiger gegen atmosphärische Einflüsse.

Ein anderer Milchglassatz besteht aus 100 Sand, 18 Soda, 8 Kryolith, 4 Bleioxyd, 4 Salpeter, 14 Feldspat und 10 Flußspat oder 100 Sand, 12 Soda, 20 Kryolith, 2 Bleioxyd und 3 Salpeter. **(R. Linton,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1894, 740.)**

Die Anwendung von Feldspat, Flußspat und Schwerspat als Trübungsmittel bei der Herstellung von Milchglas an Stelle des Kryoliths ist auch in **D. R. P. 4991** vorgeschlagen.

Nach **D. R. P. 31 112** und **33 425** verwendet man zur Erzeugung der Trübung bei Herstellung von Milchglas Alkalifluoride, die durch unvollständige Sättigung von kohlensauren oder ätzenden Alkalien mit Flußsäure und Eindampfen der alkalisch reagierenden Masse erhalten werden. Statt also beispielsweise einen Milchglassatz von 25 Tl. Kryolith, 25 Tl. Soda, 10 Tl. Kreide und 170 Tl. Sand zu verwenden, kann man auch ein sehr ähnliches Milchglas erhalten aus 5 Tl. Soda, 15 Tl. Chinaclay, 10 Tl. Kreide, 156 Tl. Sand und 33 Tl. Natriumfluorid, das 10% Soda enthält.

Nach **D. R. P. 61 777** ist es vorteilhaft, bei der Erzeugung von Milchglas das Natron ganz oder teilweise durch Kali oder Bleioxyd zu ersetzen, oder dem Glassatze etwa 5% Tonerde oder Borsäure in irgendeiner Form zuzufügen. Das so erzeugte Milchglas soll im Hafen nicht steif werden, blasbar sein und keine besondere Sprödigkeit in den fertig gestellten Stücken besitzen.

Milchgläser, die außer Tonerde Kryolith oder andere Fluoride als Trübungsmittel enthalten, schlagen häufig, besonders wenn sie nachträglich erwärmt werden, nach kurzer Zeit aus und werden blind. Dieser Übelstand läßt sich nach **D. R .P. 69 979** dadurch beseitigen, daß man dem Glassatze Aluminium oder Kohle zusetzt.

Zur Herstellung opaker Glasflüsse setzt man dem Glasgemenge je nach der gewünschten Stärke der Trübung 5—25% Zinn- oder Cerfluorid bzw. Silicofluorid zu. **(D. R. P. 99 165.)**

Zur Herstellung von Florettglas in Weiß verwendet man einen Satz, der 80 kg Sand, 18 kg 80—85 proz. Pottasche, 8 kg Soda, 10 kg Knochen, 3 kg Kalkspat, 3 kg Mennige, 1 kg Salpeter und 1 kg Borax enthält; für Rosa setzt man 30—40 g Selen, für Grün 200 g Uranoxydnatron und 50 g Kaliumbichromat zu. Durch Zusatz von 2 kg Weizenmehl oder ebensoviel Pflaumenkernen wird ein schönes Gelb erzielt. Der Satz selbst ist für farbige Florettgläser etwas abzuändern. (Näheres im Original: **Sprechsaal 1911, 160.)**

Zur Herstellung von Salbentiegeln aus weißem Kryolithglas geht man (nach **Sprechsaal 1911, 141)** von einem Satz aus, der auf 100 kg Sand, 15 kg Pottasche, 10 kg Soda, 8 kg Witherit, 15 kg Kryolith, 11 kg Kalkspat, 5 kg Salpeter und 25 kg Scherben enthält. Um Sprünge des fertigen Materiales zu vermeiden, darf die Preßform nicht zu kalt sein; auch muß richtig gekühlt werden. Vier weitere Vorschriften im Original.

Nach **Sprechsaal 1912, 209** läßt sich Milchglas ähnlich wie Krystallglas färben, doch braucht es naturgemäß mehr Färbemittel, als das helle Glas. Es kommen daher auch dieselben Farbstoffe: Gold für Rosa, Kupferoxyd für Dunkelblau, Kobaltoxyd für Wasserblau usw. in Betracht, die nach den zahlreichen Vorschriften im Original zur Herstellung solcher gefärbten Milchgläser verarbeitet werden.

494. Allgemeines über gefärbte Gläser. — Gold- und Platinrubinglas.

Gefärbtes Glas entsteht durch Auflösen von färbenden Schwermetallkolloiden oder -oxyden (auch Sulfiden oder Selenverbindungen) in farblosen oder getrübten Glasflüssen. Die verschiedenen Oxydationsstufen der Metalle färben verschieden, so daß man der Schmelze, wenn mit einem niedrigen Oxydationsprodukt gefärbt werden soll, Reduktionsmittel wie Kohle, Hammerschlag (Eisenoxydul) oder auch Zinn zusetzen muß, die den Einfluß der oxydierend wirkenden Glasschmelze aufheben. Die Zusammensetzung des Glassatzes ist demnach von Einfluß auf die Färbung, die im übrigen auch von der Schmelzdauer und -temperatur abhängt. Man färbt entweder die ganze Glasmasse (siehe die folgenden Kapitel) oder bedeckt farbloses mit gefärbtem

Glas [502] oder erzeugt durch Aufbrennen von harzsauren Metalloxyden Lüsterschichten. Diese letztere Technik ist eine Oberflächenbehandlungsmethode des Glases und wird demzufolge in [590] besprochen. Zu den durchgefärbten Gläsern sind auch die Email- und Schmelzfarben [500] zu zählen.

Angaben zur Herstellung von Glasfarbschmelzen für Rot, Blau, Grün, Gelb usw. finden sich in **Glasind. 31, 25, 57 u. 209 ff.**

Die ersten Goldrubingläser wurden um 1680 von dem Alchemisten **Kunckel** erzeugt, die Erfindung geriet jedoch in Vergessenheit, bis es 1888 **Rauter** gelang, das bis dahin nur als undurchsichtigen Emailschmelzfluß herstellbare Glas auch in dünner Schicht durchsichtig zu erhalten.

Die praktische Rubinglasfabrikation beschreibt **H. Pohl** in **Elsners Chem.-techn. Mitt. 1863/64, S. 73.**

Eine heute noch sehr interessante Arbeit von L. Knaffl über die roten Goldfarben, besonders über den Goldpurpur und das Rubinglas findet sich in Dingl. Journ. 167, 191. Vgl. P. Ebell, Dingl. Journ. 213, 53 ff.

Einen geschichtlichen Überblick über das Goldrubinglas, seine Herstellung und Zusammensetzung, über den Einfluß, den die Zusammensetzung des Glassatzes, der Glasgalle, die Temperatur, Schmelzdauer, Abkühlung ausüben und über die verschiedenen erzielten Färbungen geben die Arbeiten von **W. Müller** und **Fr. Knapp** in **Dingl. Journ. 201, 117** bzw. **141.**

Vor allem enthält jedoch die ausführliche Abhandlung von **A. Berge**, Das Gold in Glasuren, **Sprechsaal 1912, 406, 419 u. 437** wertvolle Hinweise auf die Technik der Herstellung aller Gold enthaltenden Gläser und Glasuren.

Der lösliche Goldpurpur ist ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure, oder anders ausgedrückt: Rein chemisch ist der Cassiussche Goldpurpur ein durch Reduktion des Goldchlorides zu äußerst fein verteiltem Gold erzeugter Farblack der Zinnsäure, evtl. der Tonerde usw., physikalisch-chemisch ist er ein durch kolloidales Gold gefärbtes Hydrogel der Zinnsäure. **(J. Grünwald, Sprechsaal 43, 419.)**

Elsner gab schon um 1850 besonders auf Grund der Tatsache, „daß Goldblättchen, durch den elektrischen Funken auf Glastafeln eingebrannt, eine schön rote Färbung des Glases an der Oberfläche zur Folge haben," seine Ansicht über die Form des Goldes im Goldpurpur dahin ab: „Alle Erscheinungen bei der Färbung des Glases durch Gold sprechen für die einfache Annahme, daß diese Färbungen durch keine besondere chemische Verbindung des Goldes, sondern einzig und allein nur durch einen eigentümlichen metallischen Aggregatzustand des Metalles im Glase hervorgerufen werden.

Rubinglas unterscheidet sich vom Purpurglas dadurch, daß bei ersterem eine vollkommene Lösung von metallischem Golde im Glase stattfindet, wobei das zunächst schwach gelb bis grünlich gefärbte Glas erst beim nachträglichen vorsichtigen Anwärmen die tief rubinrote Farbe annimmt.

Über die Herstellung des Purpurglases für keramische Glasuren im Gegensatz zum Rubinglas (Färbung der Glasmasse mit Gold) siehe A. Berge, Sprechsaal 1912, 406, 419 u. 435.

Eine umfassende Abhandlung über den Goldpurpur von M. Müller findet sich in Journ. f. prakt. Chem. 30, 252. Verfasser bringt im Anschluß an die Besprechung der verschiedenen Goldpurpursorten, die er mit den Erdalkalien erhielt, die beste Vorschrift zur Herstellung des Cassiusschen Purpurs für Glasfärbereizwecke. Man löst zur Gewinnung von 10 g eines 10proz. Purpurs diejenige Menge Zinnchlorid, die 9 g Zinnsäure (SnO_2) entspricht, in etwa 200 ccm Wasser, fügt bis zur Herstellung alkalischer Reaktion eine Lösung von kohlensaurem Kali, dann 1 g Goldchlorid und Traubenzucker zu, verdünnt auf 300 ccm und erwärmt bis der brillanteste Farbton eingetreten ist. Sollte nach dem Zusatz der Pottasche das Gemisch stark gelatinös werden, so erhitzt man zunächst kurze Zeit und bringt dann erst nach dem Erkalten Goldchlorid und Traubenzucker hinzu. Mit steigender Verdünnung der Lösung geht die Farbe mehr ins Braune.

In wasserlöslicher Form erhält man den Goldpurpur nach **E. Schneider, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 463,** durch Behandlung einer Gold-Silber-Zinnlegierung mit mäßig warmer, konzentrierter Salpetersäure. Das erhaltene schwarze Pulver wird mit Wasser ausgewaschen und in Ammoniak gelöst, worauf man die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches dialysiert. Die prächtig rubinrote Goldpurpurlösung ist sehr beständig.

Die Herstellung von Goldrubinglas erfordert die größte Sorgfalt, Übung und Erfahrung, wobei insbesondere auf heißen Ofengang und schnelle Abkühlung des erwärmten oder wieder erwärmten Glases Rücksicht zu nehmen ist, da sonst das Rubinglas einen siegellackartigen Schein erhält oder „leberig" wird. Ein erprobtes Gemenge für Goldrubinglas wird z. B. nach Sprechsaal 1912, 509 hergestellt aus 100 kg Sand, je 15 kg Mennige und Borax, 8 kg Pottasche, 12 kg Salpeter, 4 kg Weinstein, 1 kg Arsenik, 30—40 g Gold gelöst in Scheidewasser und 200 g Zinn gelöst in Salzsäure. Jeder Überschuß von Metalloxyd im Glase ist zu vermeiden, da dieser ebenso wie ein mangelhaftes Durcharbeiten der Schmelze das Lebrigwerden des Rubinglases begünstigt.

Von Bedeutung ist für die Entstehung des roten Rubinglastones auch die Art des Glases. Leichtflüssige Gläser, die statt Kalk Bleioxyd oder Natron enthalten, nehmen die endgültige Färbung rasch an, strengflüssige langsam, d. h. Bleiglas erfordert weniger Goldpurpur als schwerschmelzbare Glassorten zur Erzielung derselben Farbtiefe.

Die Entstehung eines schönen roten Tones ist ferner an hohen Kieselsäuregehalt gebunden, die Anwesenheit von Eisen und Mangan wirken schädlich. In allen Fällen wird die Gleichmäßigkeit des Farbtones durch wiederholtes Schmelzen erhöht. **(A. E. W. Williams, Sprechsaal 1919, 140.)**

Ein sehr schönes Rubinglas erhielt **C. Cohn, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 163** aus einem Gemenge von 6 kg Kiessand, 7,5 kg Mennige, $1^1/_2$ kg Pottasche, 1 kg Salpeter und einer mit 64 ccm Wasser verdünnten Lösung von 0,6 g Dukatengold in 16 g Königswasser.

Der sog. Aurorasatz wird nach **Sprechsaal 1911, 243** mit Goldchlorid, Cadmium, Schwefel und etwas Antimon als Färbemittel hergestellt.

Zur Herstellung von massivem Goldrubinglas aus barithaltigen Glassätzen mischt man diese nach **D. R. P. 138 281** mit soviel gelöstem oder fein verteiltem Golde, daß auf 10 000 Tl. Sand 0,25—1,7 Tl. Gold kommen. Dem Satz werden weiterhin Natron, Bariumnitrat und ein Reduktionsmittel zugesetzt.

Trocknet man Goldchloridlösung mit Sand ein und fügt man ihn dann einen farblosen Glassatz zu, so erhält man zunächst ein gelbes Glas, das in der Färbung der wässerigen Lösung des Goldchlorids entspricht, und erst bei nochmaligem Erhitzen entsteht die rote Farbe des kolloidalen Goldes, die auch in wässeriger Lösung erhalten bleiben kann. Erhitzt man nun das rote Goldglas abermals, so erhält man, ebenso wie beim Kochen von Goldchlorid mit Oxalsäure, über dem ausgeschiedenen braunen Gold eine blaue kolloidale Goldlösung. **(A. Silverman, Sprechsaal 50, 4.)**

Über rotes Platin als Analogon des Cassiusschen Goldpurpurs, ein Gemenge von je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen von Zinnsäure und Platinmetall, ferner über den ähnlichen Silberpurpur berichtet **L. Wöhler** in **Z. f. Kolloide 1910, 243.**

495. Kupfer-(Zink-)rubinglas. Vermeil, Hämatinon, Aventurin.

Das Kupferrubin war schon **Kunckel** bekannt, seine Herstellung geriet jedoch in Vergessenheit und wurde erst im 19. Jahrhundert wieder aufgegriffen. Die klar roten Kupferrubingläser erhält man zunächst in farbloser und erst beim Wiedererhitzen fast stets zu dunkel ausfallender Form aus einer Kalibleiglasschmelze mit 0,25% Kupferoxydul und Reduktionsmitteln. Das entsprechende opak-getrübte Glas ist das Porporino der Römer (Hämatinon), ein dem Aventuringlas ähnliches Produkt; letzteres enthält jedoch mehr, bis zu 3%, Kupfer, und zwar in metallisch-krystallinischer Form.

Über die mit Kupfer gefärbten Gläser und Glasuren und ihre Herstellungsweise berichtet **A. Granger, Sprechsaal 47, 551.** Vgl. **Keram. Rundsch. 21, 525.**

Durchscheinendes, unmittelbar auf Hohlglas verarbeitbares massives Kupferrubinglas wird nach **D. R. P. 46 569** im offenen Hafen aus einem Satz geschmolzen, der 200 feinen Kies, 40 Mennige, 60 Pottasche, 10 Kalk, je 2 Borax, Weinstein und phosphorsauren Kalk, 0,9 Kupferoxydul und 1,3 Zinnasche enthält.

Weitere Vorschriften für Kupferrubin finden sich in **Sprechsaal 1895, 439.** Für Kupferrubingläser, deren Leuchtkraft besonders stark sein soll (Transparentgemälde) wählt man bleireichere Glassätze und erhöht auch den Bleigehalt des zu überfangenden Glases.

Über Herstellung von Kupferrubinglas in 1 oder 2 Sätzen siehe **Sprechsaal 1892, 279.** Man mischt beispielsweise 100 Sand, 30 reine Pottasche, 20 calcinierten Borax, 40 Mennige, 4 Kupferoxydul, 1 Eisenoxydul oder statt des letzteren 1 Weinstein und 5 Braunstein, schmilzt bei hoher Temperatur, schöpft die Glasmasse, wenn sie aus dem Sande geschmolzen ist, in kaltes Wasser und schmilzt das Scherbengut nochmals. Das in den nächsten 4—5 Stunden öfter geblasene Glas erscheint dann völlig farblos, wird jedoch tief rubinrot, wenn man es erkalten läßt und nochmals anwärmt. Beim Schmelzen aus 2 Sätzen schmilzt man während etwa 4 Stunden zunächst den ersten aus Sand, Borax, Mennige, Weinstein, Kupfer- und Zinnoxydul bestehenden Satz, schöpft die farblose, stellenweise schon rote Masse in kaltes Wasser, legt in den leeren Hafen den zweiten aus Sand, Pottasche, Salpeter und Mennige bestehenden Satz ein, fügt, wenn er gegeschmolzen ist, den ersten farbigen Satz bei und vereinigt beide Sätze durch mehrmaliges Blasen.

Zur Herstellung gefärbten Kupferrubinglases in beliebigen Farbenabstufungen setzt man dem Satze nach **D. R. P. 88 441** zwecks Reduktion der im Glassatze vorhandenen Kupfersauerstoffverbindungen zu Metall, Antimon zu.

Nach **Sprechsaal 1904, 500** wird ein Satz für Kupferrubinglas, das direkt vom Hafen als Überfang verarbeitet werden kann, hergestellt aus 100 Sand, 30 Pottasche, 10 Borax, 10 Salpeter, 20 Mennige, 2 Weinstein, 6 Kupferoxydul, 6 Zinnoxydul und 1 Eisenoxydul. Nach 5—6 Stunden Schmelzzeit schöpft man die Masse in kaltes Wasser, mischt sie mit dem gleichen Gewicht weicher Bleiglasscherben und schmilzt wieder unter öfterem Blasen besonders zum Blankschüren.

Siehe auch die zahlreichen Vorschriften zur Herstellung von gepreßtem Kupferrubinglas in **Sprechsaal 1912, 773.**

Nach **Sprechsaal 1911, 706** wird ein roter Glasgemengesatz (Amerik. Rot) für verdeckte Häfen im Boëtisofen hergestellt (ohne Gold) aus 100 Sand, 18 Pottasche, $11^1/_2$ Soda, 13 kohlensaurem Kalk, $1^1/_2$ Bleioxyd, $4^1/_4$ Zinnsalz, 0,79 Kupferoxydul. Wenn sich das Rot nicht schon beim Verarbeiten zeigt, so tritt es doch bei wiederholtem Abkühlen und Anwärmen hervor. Weitere 5 Vorschriften im Original.

F. Kraze (Keram. Rundsch. 21, 276) erhielt ohne Gold mit metallischem Zink, das sich während des Schmelzens oxydiert und dadurch die färbenden Metalloxyde (Kupfer, Cadmium, Antimon und Mangan) reduziert, in der Reduktionsflamme rote Gläser. Die technische Verwertbarkeit dieser Methode scheint ausgeschlossen, da der Aufwand an Brennmaterial zu groß ist.

Über die Herstellung des Vermeil, eines roten, dem Hämatinon ähnlichen Glases, durch Einblasen reduzierender Gase in einen mit kupferreichem Überfangglas überzogenen Krystallglasfluß während der Fabrikation siehe **Monot, Monit. scient. 1879, 446.**

In einer umfassenden Arbeit über die mit Gold, Kupfer und Silber gefärbten Gläser beschreibt **P. Ebell in Dingl. Journ. 213, 53 ff.** in eingehender Weise das optische Verhalten des Rubinglases und des Hämatinons, d. i. desjenigen Zustandes des mit Kupferrot gefärbten Glases, bei dem die Ausscheidungen so massenhaft auftreten, daß der Glasfluß vollkommen opak wird und den Eindruck von geschmolzenem rotem Siegellack macht. An diese Untersuchungen angegliedert sind Arbeiten über das Aventurin, das man als Hämatinon auffassen kann, in dem die Kupferteilchen nicht mikroskopisch, sondern dem Auge sichtbar abgelagert sind. Die zweite Abteilung der Arbeit behandelt die mit Silber gefärbten Gläser im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einfluß der Zusammensetzung des Glassatzes, der Temperatur, der Innigkeit der Vermischung des Silberpräparates mit der Glasmasse während des Brennens auf die Entstehung der verschiedenartigen Silbergläser. Kurz zusammengefaßt kommt **Ebell** zu folgenden Schlüssen: Gold, Silber und Kupfer können sich in dem Glase als färbende und als nicht färbende Bestandteile befinden. Durch Einwirkung von Wärme oder Licht (das sog. Anlaufen) kann man das nichtfärbende Metall in die derbere, färbende Form überführen. Demnach färbt man Gläser technisch mit Metallen, indem man diese bei hoher Temperatur einschmilzt und das Glas nachträglich anlaufen läßt, oder indem man die Metalle bei niederer Temperatur unmittelbar in färbendem Zustande als Lasur einführt. Läßt man die Lösung des Metalles in dem Glas langsam abkühlen, so erzielt man speziell beim Kupfer gröber krystallinische Ausscheidungen, die zur Bildung des Hämatinon- bzw. Aventuringlases führen.

Die grundlegenden Arbeiten von **Pettenkofer** über das Hämatinon, den Astralit und das Aventuringlas finden sich jedoch in **Dingl. Journ. 145, 122** im Auszuge aus den Münchener Akademieberichten wiedergegeben. **(Vgl. Dingl. Journ. 107, 78.)** Es sei hier nur erwähnt, daß **Pettenkofer** mit dem Namen Astralit ein Hämatinon bezeichnete, das er durch Ersatz eines Teiles der Kieselsäure in diesem undurchsichtigen Glase durch Borsäure erhielt. Eine solche Masse die bläuliche, dichroitische, sternartige Schimmer auf tiefdunklem Grunde zeigt, erhielt **Pettenkofer** aus einem Gemenge von 80 g Kieselerde, 120 g Bleiglätte, 72 g Soda, 24 g Kupferhammerschlag, 18 g geschmolzenen Borax und 1 Tl. Eisenhammerschlag. Der Münchner Gelehrte stellte auch das erstemal das Aventuringlas direkt aus dem Hämatinon in der Weise her, daß er durch Zusatz von Eisenfeile zu der schmelzenden Hämatinonmasse etwa die Hälfte des darin enthaltenen Kupfers reduzierte. Dieses Kupfer setzte sich nach einiger Zeit am Boden des Gefäßes ab und die tiefgrün-schwarze, kaum durchsichtige Masse ergab dann bei langsamen Abkühlen das Aventuringlas. Es wurden zu klarem, weißem Glase in einem Tiegel zusammengeschmolzen: 100 g Kieselerde, 11 g Kalk, 1 g Bittererde (Magnesia usta), 33 g Bleiglätte und 50 g Soda. Dem klargeschmolzenen Glase wurden 25 g Kupferhammerschlag, etwas später 2 g Eisenhammerschlag und zuletzt etwas Kohle hinzugesetzt. Nach dem Erkalten war die Farbe des Glases leberbraun. Stücke von diesem leberbraunen Glase wurden 12 Stunden dem Feuer des Streckofens der Münze ausgesetzt, wodurch es nur weich wurde. Nach völliger Abkühlung zeigte der Glasfluß eine prächtige, dem antiken Porporino ganz gleiche Farbe. **Pettenkofer** versuchte auch mit Erfolg die Ausscheidung dieses krystallinischen kieselsauren Kupferoxyduls in einer leichter flüssigen Glasmasse zu bewerkstelligen, und mischte zu diesem Zweck 100 g Kieselerde, 10 g Kalk, 0,5 g Bittererde, 40 g Bleiglätte, 60 g Soda, 30 g Kupferhammerschlag, 2 g Tonerde und 3 g Eisenhammerschlag. Die Färbung des Aventuringlases leitete er gleichfalls von dem Vorhandensein einer kieselsauren Kupferoxydulverbindung her, gleichsam ausgeschieden in einer grünen Glasmischung. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 938;** vgl. **Dingl. Journ. 99, 465.)**

Ein guter Satz für Hämatinon (Porporino) besteht nach **H. Schwarz, Dingl. Journ. 186, 28** aus 50 Tl. Quarz, 5,5 gebranntem Kalk, 0,5 Magnesia, 16,5 Bleiglätte, 25 Soda, 1 Tl. Eisenhammerschlag und 12,5 Tl. eines Gemenges von Kupferoxyd und metallischem Kupfer, das sich besser bewähren soll als der Kupferhammerschlag.

Die geeignetste Mischung zur Gewinnung des „Hämatinons", jenes hochroten Glasflusses, der in antiken Mosaikarbeiten gefunden wird, besteht nach **R. Kayser, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1875, 304** aus 60 Tl. Quarzsand, 10 Tl. Kupferoxyd, 3 Tl. Eisenoxyduloxyd und je 10 Tl. calciniertem Borax und Soda. Der Borax verhindert die zu weit gehende Reduktion des Eisenoxyduloxydes, die sonst zur Abscheidung von die Hämatinongläser dunkel färbendem, metallischem Kupfer, bezw Blei in Bleiglas führt.

Zur Herstellung von Aventuringlas mischt man nach **Sprechsaal 1903, 1485** für Grün 100 kg Sand, 35 kg Soda, 15 kg Flußspat, 30 kg Feldspat, 25 kg Bariumcarbonat, 12 kg Kaliumbichromat und 7 kg Mangan, während man für blaues Glas dieselben Bestandteile jedoch als Farbsatz 10 kg Kaliumbichromat, 5 kg Mangan und 0,5 kg Kobaltoxyd verwendet. Rotes Glas soll einen recht flußreichen Satz mit möglichst wenig Bleioxyd enthalten. So liefert z. B. ein Satz von 100 Sand, 32 Soda, 8 Pottasche, 32 Kalk, 1 Mennige, 6 Kupferoxydul, 3 Eisenoxydul und

3 Zinnoxyd ein undurchsichtig rotes oder auch ein durchsichtig dunkelrotes bzw. farbloses Glas, das erst beim Wiedererwärmen rot anläuft und viele Flimmer ausscheidet.

Über Herstellung von Aventuringlas zur Hohlglasfabrikation bei Anwendung des tiefschwarzen Hyalithglases als Unterlage, wodurch die einzelnen Kupferblättchen gut erkennbar werden und höheren Metallglanz gewinnen siehe **Sprechsaal 1893, 928.**

Über Chromaventurin als Porzellanglasur siehe [571] und **A. Wächter, Ann. d. Chem. u. Pharm. 70, 57.**

Nach **Pelouze** setzt sich der beste Satz zur Darstellung des Chromaventurins aus 250 Tl. Sand, 100 Tl. kohlensaurem Natron, 50 Tl. kohlensaurem Kalk und 40 Tl. zweifach chromsaurem Kali zusammen. Das durch Schmelzen dieses Satzes dargestellte Glas enthält 6—7% Chromoxyd, wovon etwa die Hälfte chemisch gebunden, die andere Hälfte in Form von glänzenden Flittern im Glase im freien Zustand enthalten ist. Der grüne oder Chromaventurin ist viel leichter darzustellen, als der venezianische Aventurin; er ist schon im geschmolzenen Glase vorhanden, während der venezianische Aventurin erst beim Abkühlen entsteht. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 1642.)**

496. Rote Gläser: Schwefel, Selen, Tellur, Wismut, Ruß.

Die ersten Beobachtungen über die Färbung des Glases durch die Schwefelalkalimetalle hat **C. Splitgerber** gemacht und seine Resultate in **Poggend. Ann. 95, 472** niedergelegt.

Schwefelrubinglas wird nach **Sprechsaal 1896, 692** erhalten, wenn man einem bleifreien, weißen Glassatze für 100 kg reinsten Quarzsand 10 kg Schwefelblüte und 1—2 kg Holzkohle, letztere je nach der Tiefe der gewünschten Farbe und je nach der Wandstärke der herzustellenden Gläser in verschiedenen Mengen zusetzt. Tiefrotes Glas für Butzenscheiben oder Hohlware erhält man beispielsweise aus 100 Tl. reinstem Quarzsand, 50 Tl. calcinierter Soda, 25 Tl. weißem Marmor, 10 Tl. Schwefelblüte und 1,50 Tl. Kohle.

Schwefel, Selen und Tellur verhalten sich in Natronkaligläsern sehr ähnlich, besonders was ihre Färbeeigenschaften anbetrifft, da sie nur dann Färbung des Glases hervorrufen, wenn sie im Elementarzustande oder als Polysulfide bzw. Polyselenide und Polytelluride der Alkalimetalle vorliegen. **(P. Fenaroli, Z. f. Kolloide 16, 53.)**

Die ersten Angaben über das Färben des Glases mit Selen rühren von **Pelouze** her, der aus der Färbbarkeit der Gläser mit Schwefel auf das ähnliche Verhalten des Selens schloß. **(Dingl. Journ. 179, 381.)**

Bei Färbeversuchen eines Glases von der Zusammensetzung $6\,SiO_2 \cdot CaO \cdot 2\,Na_2O$ stellte **P. Fenaroli** fest, daß Selen als Element der Glasmasse zugefügt nur dann Rotfärbung erzeugt, wenn gleichzeitig in der reduzierenden Flamme oder durch Kohlenzusatz starke Reduktion bewirkt wird. In diesem Falle bildet das Selenpigment dann mit dem Glase eine wahre Lösung, während das nichtfärbende Selen nur in beschränkter Menge löslich ist und jenseits dieser Grenze kolloidale Lösungen mit blauer Fluorescenz erzeugt. **(Chem.-Ztg. 36, 1149 und 38, 178.)**

Von **Fraenkel** wurde festgestellt, daß in einem Glase bloß etwa 8% des in ihm enthaltenen Selens als Färbungsmittel zur Geltung kommen, so daß ein weiter Spielraum für seine bessere Ausnutzung in der Glasindustrie gegeben ist. Dabei ist die bewirkte Färbung um so heller, je höher die Temperatur ist, so daß Rosa-Selengläser, die übrigens am schönsten in Kaligläsern zur Geltung kommen, beim Erhitzen immer mehr verblassen. Nach **O. N. Witt** nimmt Glas überhaupt nur 0,06% Selen auf, alles über diese Grenze hinausgehende, vorhandene Selen verflüchtigt sich beim Wiederschmelzen. **(Sprechsaal 47, 444.)**

Man kann Glas mit Selen nicht nur kastanienbraun, sondern auch rein rot färben, wobei in diesem Falle das Pigment aus elementarem, kolloidalem Selen besteht. Kühlt man diese roten Selengläser langsam ab, so neigen sie, vermutlich infolge der Bildung von Seleniten und Seleniden zur Trübung, wodurch die opalescierenden Gläser entstehen. Die roten Gläser entsprechen mit großer Analogie den Bor-Selen-Ultramarinen und können dementsprechend als Ultramarine aufgefaßt werden. **(P. Fenaroli, Chem.-Ztg. 38, 177.)**

Der Einfluß verschiedener Temperaturen auf gefärbtes Glas zeigt sich besonders deutlich am Selenrubinglas, das bei hoher Temperatur schwarz, bei Zimmerwärme rubinrot und in flüssiger Luft gelb oder orange gefärbt ist. Diese Farbänderung ist ähnlich auch bei molekularem Schwefel und bei Kaliumbichromat bemerkbar, und wird ausschließlich durch die Temperaturveränderung und nicht durch das färbende Medium bedingt. **(A. Silverman, Sprechsaal 50, 4.)**

In **D. R. P. 63 558** und **74 565** ist das Rotfärben des Glases mit Selenverbindungen beschrieben. Man verwendet ein Selenit oder Selenat der Alkalien oder des Calciums und bewirkt die Ausscheidung des färbenden Selens nach vollständiger Lösung der Verbindung in dem Glassatze durch irgendein bekanntes Reduktionsmittel (arsenige Säure, schwefelsaures Natron oder dgl.).

Nach **D. R. P. 73 348** wird der Glasmasse im Hafen, um sie orange zu färben, Selen und Cadmiumsulfid beigegeben. Ersetzt man das Cadmiumsulfid durch Uranoxyd, so erhält man ein direkt aus dem Hafen zu verarbeitendes Glas, das im durchscheinenden Lichte orangegelb, im auffallenden Lichte grünlich gefärbt ist. Man verwendet z. B. nach **Sprechsaal 1911, 243** für gelbrote, durchsichtige Gläser auf einen Satz von (kg) 100 Sand, 36 Soda und 30 Kalkspat 2—300 g Selen und 60 g Uranoxyd.

Nach **D. R. R. 77 737** erhält man besonders schöne rote Gläser durch Zusatz von Selenmetall zum Glassatze unter Mitverwendung von Gold, Silber sowie anderen färbenden Metalloxyden oder Trübungsmitteln.

Ein leicht schmelzendes, korallenrotes Glas wird nach **Sprechsaal 1911, 706** hergestellt aus 100 Sand, 40 Pottasche, 8 Soda, 6 Borax, 2 Mennige, 1 Eisenoxyd, 4 Braunstein, 7 Kryolith, 1 Arsenik und 0,8 Selen. Das Glas schmilzt sehr leicht in 3—4 Stunden und kann in Knopfformen gepreßt werden. Weitere 3 Vorschriften im Original.

Zur Herstellung eines rosa gefärbten Glases wird nach **Sprechsaal 1911, 142** ein Satz hergestellt aus 100 kg Sand, je 15 kg Pottasche und Soda, 12 kg Marmor, 6 kg Mennige, 3 kg Salpeter und 125 g Selen. Das Selen wird mit der letzten Einlage eingelegt, der Ofen muß gleichmäßig und heiß gehen. Statt des Selens selbst wird zweckmäßig seiner leichten Flüchtigkeit wegen selensaures Natron verwendet.

Über Selenglas siehe auch die interessante ausführliche Arbeit von **F. Kraze** in **Sprechsaal 1912, 214** u. **227.**

Tellur liefert in der Menge von 0,05—0,2 Tl. auf 100 Tl. SiO_2 den Glassätzen zugegeben, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohle, je nach der Menge, in der Durchsicht braune bzw. korallenrote bzw. stahlblaue Gläser, die im Reflexlicht andere Erscheinungen zeigen und im allgemeinen mit ihrem Gehalt an kolloidalem Tellur den roten Selengläsern entsprechen. **(P. Fenaroli, Chem.-Ztg. 38, 873.)**

Nach **D. R. P. 245 748** färbt ein Zusatz von 5% Wismut oder Wismutsalz einen Glasfluß zart rosa, während 10% zu einer intensiv rosa und ein noch größerer Zusatz zu einer weinroten Färbung führt. Setzt man einem Glassatze ein Gemenge gleicher Teile Kaolin und Wismutoxyd und 0,5 Tl. Kaliumnitrat zu, so erhält man eine bläulich gesprengelte rosarote Schmelze.

Zum Rotfärben von Glas setzt man dem Gemenge nach **D. R. P. 133502** Ruß zu, am besten derart, daß man ihn mit Zuckersaft preßt und das gemahlene nicht stäubende Pulver dem Glassatze beimengt.

497. Grüne, blaue, violette Gläser. — Flaschenglas.

Über die Färbungen, die Eisen- und Manganverbindungen dem Glase erteilen siehe **Ch. Dralle, Chem.-Ztg. 1901, 1132.**

Das gewöhnliche häufig mißfarbige Grün der billigen Flaschen wird durch Eisenoxydoxydulsilicat hervorgebracht, das Silicat des Oxydes färbt gelbgrün, des Oxyduls bläulichgrün. Das erstere kann jedoch, besonders in Bleigläsern, gelbe, braune, sogar rote Färbungen hervorrufen. Feinere Gläser werden mit Chromoxyd lebhaft grün, mit Kupferoxyd allein matt blaugrün, mit letzterem, zusammen mit Chromoxyd und Braunstein klar grün (Römer) gefärbt. Der von alters her zum Blaufärben des Glases gebrauchte Farbkörper ist das Kobaltoxyd, das rein violett, mit etwas Eisen oder Kupfer himmelblau färbt. Violett färbt man mit Braunstein, der auch als Entfärbungsmittel der Glassätze dient (Kap. **[481]**), größere Braunsteinmengen (6%) geben undurchsichtige, fast schwarze Gläser. Weiße manganhaltige Gläser werden durch Belichtung (Violettwerden der Fensterscheiben) besonders unter dem Einflusse chemisch wirksamer Strahlen (Uviollampen) oder der Radiumemanation violett gefärbt.

Für die Flaschenfabrikation kann der als Färbemittel aus Kaukasien bezogene Braunstein durch deutsches Material aus dem Rheingau, Harz oder Erzgebirge ersetzt werden, doch nimmt man bei mit Soda hergestellten Flaschen vorteilhafter Graphit. Zur Erzeugung schwarzen oder dunklen Flaschenglases kann man Basalt mit wenig Braunstein verwenden, und schließlich lassen sich auch Kupferoxyd oder Kobaltoxyd als Farben für Flaschenglasflüsse durch chromhaltige Abfälle aus chemischen Fabriken ersetzen. **(Keram. Rundsch. 23, 30.)**

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 222** empfiehlt **E. Jensch** die Aufnahme der Flaschenfabrikation als Nebenindustrie für Eisenwerke. Die Hochofenschlacke zeigt nämlich im großen ganzen dieselbe Zusammensetzung wie das Glas, das nur einen wesentlich höheren Gehalt an Kieselsäure besitzt, die man jedoch leicht beigeben kann. Bei genauer analytischer Kontrolle wäre es sehr wohl möglich, an Ort und Stelle gewöhnliche Schlackenflaschen zu erzeugen, die ev. durch die üblichen Zusatzstoffe in der Masse gefärbt werden könnten. Bezüglich dieser Zusätze und aller näheren Angaben, die darauf zielen, die Einwände, die möglich wären, zu widerlegen, sei auf das interessante Original verwiesen.

Die Anwendung des Basaltes zur Glasfabrikation ist lange bekannt. So gab z. B. schon **C. Strickel, Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 760,** in Abänderung bekannter Mengenverhältnisse verschiedene Glassätze mit Basalt als Hauptbestandteil an. Ein schönes flaschengrünes Glas erhält man z. B. aus 5 Tl. Basalt, je 10 Tl. Glasscherben und Soda, 5 Tl. Asche und 0,25 Tl. Mangansuperoxyd. Vgl. **Keram. Rundsch. 20, 525.**

Über die Verwendung des Kempenicher Phonoliths, von der Zusammensetzung 24 Tl. Tonerde, 2,3 Tl. Eisenoxyd, 1,2 Tl. Kalk, 0,3 Tl. Magnesia, 9,5 Tl. Kali, 8,1 Tl. Natron, 50,3 Tl. Kieselsäure, 0,8 Tl. Schwefelsäure, 0,2 Tl. Kohlensäure, 0,1 Tl. Phosphorsäure und 3,2 Tl. chemisch und mechanisch gebundenes Wasser, zur Herstellung grüner Flaschengläser siehe **Keram. Rundsch. 20, 200** u. **209.**

Zur Herstellung eines Grünglassatzes für Isolatoren verwendet man nach **Sprechsaal 1911, 452** 100 kg Sand, 16 kg Sulfat, 48 kg Kalkstein, 60 kg Phonolith und 14 kg Basalt. Zur Vermeidung der Rissebildung soll überhaupt ein möglichst homogenes Glas aus viel Sand und wenig

Soda verwendet werden. Das Glas darf auch nicht zu heiß in die Formen kommen und nicht zu scharf ausgepreßt werden. Weitere 6 Vorschriften im Original.

Zur Herstellung grüner Gläser wird in Sprechsaal 1889, 399 empfohlen einen Satz von 100 Sand, 36 Pottasche, 14 Kalk, 1 Salpeter, 1,5 Uranoxyd und 0,12 Arsenik zu verwenden. Durch Zusatz von 0,38 Kupferoxyd, 0,75 Eisenoxyd, 0,20 Manganoxyd und 0,75 Uranoxyd wird statt des hellgrünen ein pompadurgrünes Glas erhalten.

Das Glas für altgrüne Römer und Pokale besteht nach Sprechsaal 1893, 6 aus 100 Tl. Sand von Hohenbocka, 15 Tl. Pottasche, 15 Tl. Soda, 18 Tl. Kreide, 0,5—1 Tl. Kaliumbichromat, 0,2—1 Tl. Kupferoxyd und 0,1—2 Tl. Eisenhammerschlag.

Nach Sprechsaal 1911, 884 erhält man auf grün überfangenen Glasschirmen einen schönen dunkelgrünen Stich durch Zusatz von 5 kg Kupferoxyd, 2 kg Chromoxyd und 1—2 kg Eisenoxyd zu einem Versatz von 100 kg Sand. Die Massen müssen gut gemischt werden, auch muß man zur besseren Läuterung des Glases beim Reinschmelzen mehrere Male blasen. Weitere 4 Vorschriften im Original.

Nach Sprechsaal 1911, 755 wird ein olivgrünes nicht rauh werdendes Glas hergestellt aus 550 Sulfat, 25 Soda, 290 Kalksteinmehl, 65 Holzkohle und 45 Braunstein; zur Verstärkung des olivgrünen Stiches setzt man noch 0,05 Kupferasche und 0,01 Eisenoxyd hinzu. Weitere 10 Vorschriften im Original.

Zur Herstellung des Seladonglases finden sich in Sprechsaal 1911, 885 5 Vorschriften, z. B.: 70 kg Sand, 7 kg Soda, 8 kg Pottasche, 12 kg Kryolith, 2 kg Mennige, 2 kg Borax, 5 kg Kalk, 900 g chromsaures Kali und 300 g Kupferoxyd. Der Versatz für das dazu passende Opalglas siehe Original. Die Grünfärbung der mittels Chromoxyds bei Gegenwart von Zink erzeugten Glasuren rührt nicht von der Oxydation durch Zinkoxyd, sondern von der Bildung chromsauren Zinkes her.

Nach Versuchen von **H. Hecht** lösen reine Kali-, Natron- und Kali-Natronsilicate mit 3 Mol. SiO_2 das Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe, die auf Borsäurezusatz einen Stich ins Grünliche erhält. Ebenso werden grüne Nuancen erhalten, wenn man die Alkalien teilweise durch Kalk, Baryt oder Magnesia ersetzt. Nur mit Kieselsäure erschmolzene Kali-Bleigläser, die Kali und Blei in molekularen Mengen enthalten, sind blau und werden um so grünlicher, wenn das Blei überwiegt; völlige intensive Grünfärbung tritt dann ein, wenn ein Teil der Kieselsäure durch Borsäure ersetzt oder gleichzeitig auch bei gleichen molekularen Verhältnissen noch Tonerde zugesetzt wird. Kali-Zinkoxyd- und Kali-Wismutoxydgläser sind, wenn molekulare Mengen vorliegen, ebenfalls grün gefärbt. **(Sprechsaal 48, 201 und Keram. Rundsch. 23, 131.)**

Zur Herstellung schöner blauer Gläser erhitzt man ein Gemenge z. B. von 135 Tl. Kieselsäure, 51 Tl. Tonerde, 295,5 Tl. kohlensaurem Baryt und 7 Tl. Kaliumbichromat bzw. bei gleichem Kieselsäure- und Tonerdegehalt mit 148 Tl. Bariumcarbonat, 75 Tl. Calciumcarbonat und 9 Tl. Bichromat in einem Holzkohle enthaltenden Tiegel 5 Stunden auf starke Rotglut. Calciumcarbonat allein ohne Zusatz von Bariumcarbonat liefert nur dunkelblaue, krystallinische Massen, wogegen bei Ersatz eines Teiles der Kieselsäure durch Borsäure ebenfalls schöne blaue, jedoch säureunbeständige Gläser erhalten werden. Ein geeignetes, dem Jenaer Glas ähnliches, blaues Glas erhält man aus dem Ansatz 84 SiO_2, 39 B_2O_3, 16 Al_2O_3, 157,6 $BaCO_3$ und 7 CrO_4K_2. Gewöhnliches Glas gibt pulverisiert mit Bichromat verschmolzen grüne Gläser. **(A. Duboin, Chem. News 78, 84.)**

Nach Sprechsaal 1911, 167 erhält man blaues Glas, das keinen weißen Schimmer enthält, also nicht milchig ist, nicht mit Kobaltoxyd allein, sondern durch Zusatz von 156 Tl. Tonerdehydrat und 75 Tl. Kobaltoxyd. Man glüht stark, wäscht aus, trocknet, und vermischt 50 Tl. dieses Farbkörpers mit 30 Tl. Kaolin, 10—15 Tl. Glasur, 5 Tl. Feldspat, 3 Tl. Kalkspat und 2 Tl. Quarz, um eine für SK 4—5 geeignete Unterglasurfarbe zu erhalten. Weitere 4 Vorschriften im Original.

498. Gelbe (Uranglas), braune, schwarze Gläser.

Die Herstellung des gelben Glases ist mit einer Reihe von Vorschriften in **Sprechsaal 45, 451** beschrieben.

Zum Gelbfärben des Glases in der Masse gelangen außer den Metallsulfiden in erster Linie kohlenstoffhaltige, organische Substanzen wie Stärke, Mais, Hirse, Pflaumenkerne u. dgl. zur Verwendung, während für feinere Spezialgläser die Verbindungen des Chroms, Urans, oder für gewöhnliche Sorten Eisenoxyd und Manganoxyd mit Schwefel benützt werden. Die Verarbeitung zur Erzielung gleichmäßiger Produkte ist im letzteren Falle schwierig; ebenso ist die durch Silberoxyd erhaltene sehr kräftige, citronengelbe Färbung unbeständig und in der Nuance abhängig von der weiteren Glasverarbeitung. Allgemein gilt, daß die Sätze für Gläser, die mit organischen Stoffen gelb gefärbt werden, alkaliarm und kalkreich eingestellt werden müssen. Vgl. die zahlreichen Vorschriften für goldgelbe Medizin- und schwache Hohlgläser, für starkwandiges feines Hohlglas (Schalen, Syphons, Preßsachen), für feingelbes und rotbraunes Röhrenglas, für Maschinenglas, antikgelbe Krüge, Becher, Jardinièren, Vasen, Schalen, für elfenbeingelbe Vasen, Schalen und Wirtschaftsartikel und schließlich für bernsteingelbe Knöpfe, Griffe, Perlen, Steine, Ringe und Merbel in **Sprechsaal 1912, 451.** Besondere reine gelbe Töne erhält man mit Ceroxyd oder Antimonbisulfid, undurchsichtiges gelbes Glas mit antimonsaurem Blei.

Nach **Chem. Zentr.-Bl. 1875, 527** erhält man ein anaktinisches bernsteingelbes Glas, das zur Aufbewahrung lichtempfindlicher Chemikalien dienen kann, besser als durch Färben mit Metalloxyden aus 16 Tl. eines gewöhnlichen Glassatzes, dem man 1 Tl. gedörrten gut gesiebten Kuhmist zugibt.

Über gelbe Gläser und über den Einfluß der Metalloide auf die Färbung des Glases siehe besonders die ausführliche Arbeit von **J. Pelouze**, über die sich ein ausführliches Referat in **Dingl. Journ. 178, 134** befindet. Er verarbeitete zur Herstellung von gelbem Kohlenstoffglas einen Satz von 250 Tl. weißem Sand, 50 Tl. Kalkspat, 100 Tl. Soda und 2 Tl. Holzkohle oder mit Verwendung von Silicium, einen Satz aus 250 Tl. Sand, 100 Tl. Soda, 50 Tl. Kalkspat und 2,5 Tl. Silicium; durch Ersatz des Kohlenstoffs oder Siliciums durch etwa 6 Tl. Schwefel oder 2 Tl. Bor oder 5—6 Tl. Phosphorcalcium wurden ebenfalls gelbe Gläser erhalten. Verfasser beobachtete auch die Gelbfärbung des Glases durch Einwirkung von Wasserstoff bei Rotglühhitze, ebenso verwendet er auch schon Stärkemehl bei Gegenwart von Sulfaten oder auch das Schwefelcalcium zur Herstellung gelber Glassätze. Er kommt zu dem Schluß, daß nur sulfathaltige Glassätze durch Metalloide gelb gefärbt werden, da diese Färbung nur eine Folge der reduzierenden Wirkung der Metalloide auf die Sulfate ist, so daß sich Schwefel abscheidet, der auch, wie aus dem Gesagten und folgenden Vorschriften zu ersehen ist, in sulfatfreien Glassätzen Gelbfärbung bewirkt.

Das unter dem Namen Annagelb bekannte Glas wird mit Hilfe des teueren Uranoxydnatrons erhalten, Kaisergelb ist ein mit Schwefelcadmium hergestelltes Überfangglas. Von anderen Schwefelverbindungen färben jene der Alkalien das Glas schwarz, des Molybdäns rötlichgelb bis dunkelrotbraun, Zinnsulfür grünlichgelb, Schwefelkupfer dunkelbraun und Schwefelblei schwärzlich. **(R. Zsigmondy, Dingl. Journ. 53, 229.)** Vgl. **Sprechsaal 1912, 451.**

Zur Herstellung grüngelb schillernden Uranglases muß man nach **Sprechsaal 1912, 638** in gleichmäßig gehendem Ofen ein Alkalisilicat erschmelzen, das nur sehr geringe Mengen von Blei enthalten darf, da Bleiglas bei der Färbung mit Uranoxyd gewöhnlich undurchsichtig wird. Man geht, um nur eines der 6 Beispiele zu zitieren, z. B. von einem Versatz aus, der auf 100 kg Sand, 18 kg Soda, 16 kg Pottasche, 3 kg Salpeter, 15 kg Kalkspat, 2 kg Mennige, 1 kg Kaliumbichromat und 0,6 kg Uranoxyd enthält. Die Herstellung dieser grüngelben Gläser (Anna- oder Eleonorengrün) erfordert übrigens große Übung und Erfahrung.

Ein bernsteingelber Glassatz für kleine gepreßte Gegenstände, Perlen, Ringe und Steine wird beispielsweise hergestellt aus 62,37% Sand, 3,11% Pottasche, 23,13% Soda, 9,35% Kalk, 1,24% Salpeter, 0,62% Uranoxydnatron und 0,18% Antimonoxyd. **(Sprechsaal 1890, 178.)**

Der Gebrauchswert des gelben Uranglases dürfte nicht nur auf den optischen Eigenschaften der gelben Farben, sondern speziell, wenn diese durch Uran erzeugt werden, auf der umwandelnden Kraft der fluorescierenden Bestandteile von chemischen in leuchtende Strahlen beruhen.

Wenn man von dem Zusatz der teueren Uransalze absieht, kann man citronen- oder besser gesagt strohgelbes Flaschenglas bei Mitverwendung eisenhaltigen Mergels nur durch Färben der Masse mit Braunstein, also durch Paralysieren der Eisenfarbe, erzielen. Man verschmilzt z. B., um nur eine der zahlreichen Vorschriften in **Sprechsaal 1912, 95** zu zitieren, 900 Tl. Sand, der wenig Eisen enthält, 360 Tl. Sulfat, 190 Tl. Kalkspat, 18 Tl. Kohle mit 35—45 Tl. Braunstein, oder man mischt den Versatz für halbweißes Glas mit einem grünen Gemenge und setzt diesem Braunstein zu. Jedenfalls ist es bei stark eisenhaltigem Mergel relativ schwer, den grünen Stich der erhaltenen Glasmasse zu beseitigen.

Nach **Sprechsaal 1912, 266** besteht der Versatz für goldgelbes Medizinflaschenglas, der in der Schmelze keine Neigung zum Schäumen besitzt aus 100 kg Sand (mit einem Gehalt von 2% Eisenoxyd), 6 kg Soda, 26 kg Sulfat, 35 kg gewöhnlichem Kalkstein und 5—6 kg 85 proz. Braunstein. Ebensolches Tafelglas wird aus derselben Menge desselben Sandes mit 36 kg Sulfat, 30 kg Kalkstein und derselben Menge Braunstein erhalten. Im Original finden sich noch 7 weitere Vorschriften. (Vgl. **Sprechsaal 1890, 255 u. 459.**)

Zur Herstellung von gelbem Glas in der Wanne verarbeitet man nach **Sprechsaal 1905, 42** 100 Tl. Sand mit 2% Eisengehalt, 45 Kreide, 28 Glaubersalz (96 proz.) 1,5 Tl. Kokspulver und etwa 6 Tl. gemahlenes Manganerz; Erhöhung der Eisen- und Manganmengen verdunkeln die Farbe bis zu rotbraun.

Blei-Thalliumglas, erhalten durch Zusammenschmelzen von 300 Tl. reinem Sande, 200 Tl. Mennige und 335 Tl. kohlensaurem Thalliumoxyd (statt der gewöhnlichen 100 Tl. Pottasche), ist nur sehr schwach gelblich gefärbt, hat eine Dichtigkeit von 4,235 und einen Brechungsexponenten von 1,71. **(Poggendorffs Annalen 132, 176.)**

In **Sprechsaal 1912, 851** findet sich eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung eines Gemengesatzes für hellbraunes Glas für Pulvergläser mit Deckelstöpsel und für hellblaue Flaschen wie sie beispielsweise für Siphons gebraucht werden.

Zur Herstellung eines feurig braunen Glases im Hafen wendet man nach **Sprechsaal 1912, 127** mit Vorteil einen Satz an, der auf 100 Sand, 15 Soda, je 20 Sulfat und Kalk, je 6 Flußspat und Braunstein, 25 Scherben, 2 Eisenoxyd und 1 Kokspulver enthält. Man kann zum Färben auch Graphit verwenden, doch schäumt das so gefärbte Glas während des Läuterungsprozesses, erhält aber ebenfalls einen schönen goldbraunen Ton.

Von den 9 Vorschriften, die zur Herstellung eines gefärbten Flaschenglases in **Sprechsaal 1911, 693** angegeben sind, sei folgende (für eine braune Glasmasse) zitiert. Im Hafen:

100 Sand, 33 Soda, 20 Kalk, 10 Braunstein und 2 Eisenoxydul, in der Wanne: 105 Sand, 25 Sulfat, 30 Kalk, 1 Koks, 12 Braunstein und 10 Flußspat.

Zur Herstellung von dunklem Glas verwendet man Braunkohlenasche, die man auf Grund der verschiedenen spez. Gewichte nach **D. R. P. 182 266** von den Magnesiumverbindungen und der Tonerde trennt. Das verbleibende Gemisch von Eisenoxyd, Kalk und Sand wird mit den nötigen Zuschlägen auf Glas verarbeitet. Man erhält ein gutes dunkles Glas z. B. aus 70% Kieselsäure, 13% Kalk, 5 oder mehr Prozent Eisenoxyd und 12% Natron, wobei es wichtig ist, die Magnesia- und Tonerdebestandteile vollständig zu entfernen, weil die Schmelze sonst schwerflüssig wird und hartes, sprödes, entglastes Glas entsteht.

Ebenso läßt sich nach **D. R. P. 193 420** auch Torfasche verwenden, die man zur Trennung der brauchbaren Substanzen von den Magnesia- und Tonerdeverbindungen entweder in hohen Gefäßen mit Wasser anrührt, damit diese Bestandteile sich schichtenweise nach den spezifischen Gewichten trennen, oder man unterwirft die Masse nach **D. R. P. 193 421** dem Schlemmverfahren.

Hell- und dunkelgraues, sattgefärbtes Knochenglas wird nach Sprechsaal 1912, 433 z. B. hergestellt durch Färbung eines Satzes aus (kg) 100 Sand, je 20 Soda und Pottasche, 30 Knochenasche und je 10 Kryolith, Salpeter und Feldspat mit 1 kg Arsenik, 4 kg Braunstein und 50 g Nickeloxyd für Hellgrau und mit 1 kg Arsenik, 6 kg Braunstein und je 100 g Nickeloxyd und kohlensaurem Kupferoxyd für Dunkelgrau.

Schwarzes Glas ist nicht eigentlich schwarz, sondern durch Zusatz großer Mengen des Farbkörpers sehr dunkelbraun, violett oder blau gefärbt. Meist genügt ein Überschuß von Basalt, Hochofenschlacke, Braunstein **(W. C. Phalen, Zentralbl. 1919, IV, 1043)**, Kiesabbrand, Lava oder Eisenerz, um die nötige Farbtiefe zu erzielen, für feinere Gläser verwendet man die reinen Oxyde des Eisens, Mangans, Nickels oder Kobalts. Die Menge der zuzusetzenden Metalloxyde ist abhängig von der Löslichkeit der letzteren in dem Glasfluß und von der Wandstärke der Gläser. Oft erscheinen die Gläser überfärbt oder ungleichmäßig, weil die Färbemittel nicht richtig gewählt wurden. **(E. Plenske, Sprechsaal 46, 612.)**

Die tief schwarz gefärbten venezianischen Glasperlen werden nach Versuchen von **R. Kayser, Polyt. Zentr.-Bl. 1875, 855** hergestellt aus einer Masse, die etwa 69 Tl. Kieselsäure, 2 Tl. Tonerde, 2 Tl. Eisenoxyd, 8 Tl. Kalk, 1 Tl. Magnesia, 6 Tl. Natron und 11 Tl. Manganoxydul enthält. Ein Zusatz von etwa 15% gepulvertem Braunstein verleiht den Glasflüssen auch in dünnen Schichten eine tiefschwarze Farbe, die nur in ganz dünnen Fäden violett durchscheinend ist.

Tiefschwarzes Tafelglas wird nach Sprechsaal 1911, 562 beispielsweise hergestellt aus 100 Sand, 38 Soda, 22 Marmormehl, 4 Salpeter, 12 Braunstein, 1,6 Arsenik, 17 Eisenoxydul und 18 Kupferoxyd. Dieses Glas ist auch in der Durchsicht schwarz. Ein Satz, der nur 8 kg Braunstein und außerdem 8 kg Kobaltoxyd enthält, ist in der Aufsicht tiefschwarz, in der Durchsicht violett.

499. Wärme- und aktinlichtundurchlässige Gläser (Brillen und Fenster).

Bei Herstellung wärmestrahlenundurchlässiger Gläser gilt: Die Farbe des Glases übt keinen besonderen Einfluß aus, wohl aber des Glases Zusammensetzung. Nach Versuchen, die **R. Zsigmondy** ausführte, ist besonders das Eisenoxydul befähigt, die dunklen Wärmestrahlen aufzunehmen, wobei es gleichgültig ist, ob ein Eisenoxydulsalz in wässeriger Lösung oder als Silicat im Glase gelöst vorliegt. Man erhält so Gläser für Schutzbrillen, Ofenschirme, Dachziegel, Deckgläser für Treibhäuser und auch Fensterglas für kühl zu haltende Räume aus einem Satz, der in einer Grundmasse von 70 Tl. Sand, 25 Tl. Kaolin und 34 Tl. Soda 1—4% Eisenoxyd enthält, wobei überdies Reduktionsmittel zugesetzt werden und das Feuer reduzierend gehalten wird. Während gewöhnliches Spiegelglas in der Dicke von rund $7^1/_2$ mm 86% wärmender Sonnenstrahlen oder 42% der Wärme eines Schmetterlingsgasbrenners durchläßt, sinken diese Zahlen schon bei Anwendung gefärbter Kupfer-, Kobalt- oder Chromgläser bedeutend und erreichen einen Wert gleich Null bei den Gläsern, die mindestens 2% Eisenoxydul enthalten. Diese Gläser wurden in einer Dicke von 8,5 mm angewendet und sind zwar grün gefärbt, jedoch für Lichtstrahlen immer noch genügend durchlässig, so daß man durch dieses Glas gutbeleuchtete Schrift ohne weiteres lesen kann. **(Dingl. Journ. 287.)**

Brillengläser zum Schutze vor Wärme- und ultravioletten Strahlen enthalten Cerverbindungen, dagegen schwarzen Glimmer, wenn nur die Wirkung der unsichtbaren Wärmestrahlen ausgeschaltet werden sollen. Ein die Wärme der Sonnenstrahlung zurückhaltendes Glas, das in Amerika für Hangardächer zum Schutze von Ballons verwendet wird, soll nach **Allemann** durch besondere Wärmebehandlung des Glasflusses im Schmelzofen erzeugt werden. **(Ref. in Chem.-Ztg. Rep. 1921, 339.)**

Gegen die Strahlen ultravioletten Lichtes werden die Augen durch schwarze, gelbbraune, grüne, gelbgrüne und rote Gläser geschützt, weißes Glas absorbiert nur die äußersten Quecksilberquarzlampenstrahlen und jene des elektrischen Lichtbogens zwischen Eisen-, Kupfer- und Kohlestäben. Gegen ultrarotes Licht verwendet man tiefschwarze, gelblichgrüne, blattgrüne, goldplattierte und bläulichgrüne Gläser, zum Arbeiten an Glas- und Eisenschmelzöfen eignen sich bläulich- und blattgrüne, für geschmolzenen Quarz, elektrische und Sauerstoff-Acetylen-Schweißapparate die dunkelsten Brillen, die außer den ultraroten auch die sichtbaren und ultravioletten Strahlen abhalten. Von den ultraroten Strahlen eines etwa 1000° heißen Ofens werden durch goldplattiertes Glas 99%, durch blatt- oder bläulichgrünes 95%, durch tiefschwarzes 80% und

durch grünlichgelbes Glas 60% unschädlich gemacht. Beim Arbeiten mit geschmolzenem Quarz oder mit elektrischem Schweißlichtbogen müssen die dunkelsten Gläser angewendet werden. **(W. Coblentz** und **W. Emerson, Zentralbl. 1920, II, 635** und **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 239.)**

Durch Färbung des Glassatzes mit Chromoxyd stellt man neuerdings die grünlich gelben sog. Euphosgläser her, die zur Anfertigung von Schutzbrillen, Lampenzylindern usw. dienen. Ein solches Glas soll die chemisch wirksamen Lichtstrahlen verschlucken, während das sichtbare Licht nur um etwa 1—5% abgeschwächt wird. **(Techn. Rundsch. 1912, 201.)**

Nach **F. P. 456 294** erhält man Gläser, die, ohne dunkel gefärbt zu sein, dennoch die dem Auge gefährlichen Lichtstrahlen (von Hochofenflammen oder Dampflampen) absorbieren durch Zusatz seltener Erden zur Glasmasse (Cer, Lanthan, Thorium, Neodym usw.), wobei die erzeugten schwachen Färbungen durch Zusätze von Salzen des Eisens, Chroms, Molybdäns usw. aufgehoben werden.

Zur Herstellung von dunkelgefärbtem, für aktinisches Licht undurchlässigem Glase erhitzt man das Glas mit einem Gemisch von Silbersulfid und Silbersulfat, die man auf das Glas aufstreicht, auf 400—450°, wobei das Silber von dem Glase aufgenommen wird und die Schwarzfärbung bewirkt. **(D. R. P. 197 663.)**

Um die hinter Fensterscheiben liegenden Innenräume ohne gleichzeitige starke Verdunkelung vor dem wärmenden Einfluß der Sonne zu schützen, versieht man die Scheiben mit einem blauen Lichtfilter und bringt eine zweite farbige Filterschicht auf, die nur die der blauen Schicht komplementären Lichtstrahlen durchläßt und dadurch die färbende Wirkung jener blauen Schicht wieder aufhebt. **(D. R. P. 160 356.)**

In mit bläulich gefärbten Fensterscheiben versehenen Räumen sterben in kurzer Zeit sämtliche Fliegen ab. Näheres in Bd. III [668].

500. Glasflüsse für Schmelz- und keramische Malereifarben.

Peterson, H., Geschichte der Glasfarbenerzeugung in Joachimstal. Wien 1896.

Über die Herstellung blauer, brauner und grüner Schmelzfarben für Weichporzellan siehe **Lacroix, Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 734.**

Die Herstellung von Chromoxyd-Kupferoxyd und Chromoxyd-Manganoxydul als Farben für keramische Zwecke beschreibt **J. Persoz** in **Dingl. Journ. 166, 141.**

Über Schmelzfarben zur Dekoration von Porzellan und Fayence ebenso wie für die Glasmalerei siehe **Lacroix** bzw. **Salvétat in Dingl. Journ. 179, 451.**

Zur Herstellung einer Goldpurpurschmelzfarbe verfährt man nach **L. Bohlen** wie folgt: Die Mischung aus 4 Tl. reiner Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,24 und 1 Tl. Salzsäure, mit halb soviel 80proz. Alkohol vermischt, wird in kaltes Wasser gestellt und so viel chemisch reines Zinn allmählich darin aufgelöst, bis sich nichts mehr löst. Die vorsichtig abgegossene Auflösung wird mit dem 80fachen Gewicht destillierten Wassers verdünnt und mit der möglichst säurefreien Lösung von Gold in Königswasser versetzt; der Niederschlag ist purpurrot. Zu einer rosenroten Farbe vermischt man den Purpur mit höchst fein zerteiltem Silber, erhalten durch Verreibung von Silber mit Honig und Auswaschen des letzteren. Als Fluß dient ein Bleiglas aus 6 Tl. Mennige, 2 Tl. Kieselerde, 5 Tl. gebranntem Borax. **(Polyt. Notiz-Bl. 1 849, 147.)**

Zur Bereitung einer gelben Schmelzfarbe für die Glasmalerei verschmilzt man nach **A. Wächter (Dingl. Journ. 110, 103)** 1 Tl. neutrales chromsaures Blei mit 3 Tl. Bleiweiß in einem Porzellantiegel. Die geflossene erkaltete Masse wird fein gepulvert und mit der Hälfte ihres Gewichtes Bleiglas gemischt, das durch Zusammenschmelzen von 2 Tl. Mennige, 1 Tl. Quarzsand, 1 Tl. calciniertem Borax gewonnen wurde. Weitere ältere Verfahren zur Herstellung von Schmelzfarben finden sich **ebd. 111, 274; 112, 45; 113, 113; 115, 367.**

Eine milchweiße emailartige Farbe für Glasmalereien kann man nach **Farbe und Lack 1912, 381** erhalten, wenn man Blanc fix mit Wasserglas auf die Gläser aufstreicht und dann bei gelinder Temperatur einbrennt.

In **Sprechsaal 1897, 1160** finden sich zahlreiche Vorschriften zur Herstellung der Schmelzfarben für Glas, die zur Glasmalerei dienen. Der Schmelzpunkt dieser Farben muß bedeutend niedriger liegen als jener des zu bemalenden Glases, während für die Porzellanmalerei schwerer schmelzbare Farben benützt werden. Letztere setzen zerstörenden Einflüssen natürlich einen größeren Widerstand entgegen. Die Herstellung dieser Glasuren geschieht einfach durch Verschmelzen der vorher gepulverten und gemengten Rohstoffe in hessischen Tiegeln; die geschmolzene Masse wird gut verrührt und in Wasser gegossen, so daß die Glasmasse zerbröckelt und fein gemahlen werden kann. Auf die zahlreichen Vorschriften kann hier nur verwiesen werden. Es finden sich Angaben über die Herstellung der Glasflüsse und über die Ansätze, die aus diesen Flüssen mit den entsprechenden Metalloxyden zu den eigentlichen Farben führen. Der Rocaillefluß besteht beispielsweise aus 5 Tl. Sand und 15 Tl. Mennige, andere Flüsse enthalten auch noch Borax und Salpeter, andere Gemenge sind z. B. 10 (3) Sand, 10 (3) calc. Borax, 10 (6) Mennige, 1 (0) Salpeter. Für Blau wendet man zumeist eine Fritte von 2 Tl. Sand, 2 Tl. Mennige, 2 Tl. Borax und 1 Tl. Weinstein an, oder eine blaue Fritte, die durch Schmelzen von 4 Tl. Sand, 3 Tl. Borax, 2 Tl. Weinstein und 3 Tl. phosphorsaurem Kobaltoxydul bereitet wird. Vermengt man nun 1 Tl. dieser Blaufritte mit 3—6 Tl. Fluß, so erhält man die verschiedensten Farbenabstufungen von Dunkelblau bis Lichtblau. Gelbe Schmelzfarben werden mit den

Oxyden des Chroms und dessen Verbindungen mit Blei, Wismut, Barit, Silber und Antimon oder mit den teueren, wenig ausgiebigen Uranpräparaten hergestellt. Für grüne Farben benützt man Chromoxyd, einige Kupferverbindungen, sowie Mischungen von gelben und blauen Schmelzfarben; Manganoxyd ev. gemischt mit violettem Eisenoxyd gibt Violett, feinere violette Nuancen resultieren aus Goldpurpur mit einem Zusatz von Mangan- oder Kobaltoxyd. Braune Farben entstehen aus lichtem oder dunklem Eisenoker, braunem Eisenoxyd oder aus chromsaurem Eisenoxyd und für Schwarz geht man von einer Mischung von Mangan- und Kobaltoxyd aus. Besonders tiefschwarze Farben werden mit Iridiumoxyd erzeugt. Man rührt die Farben mit reinstem Terpentinöl an, trägt mit dem Pinsel auf und brennt sie in der Muffel sorgfältig ein. Im Original finden sich genaue Zahlenangaben über Mischung der Emailflüsse. Vgl. **Sprechsaal 1894, 558.**

Haltbare, wetterfeste Malfarben werden nach **D. R. P. 94 853** aus stark kieselsäurehaltigen, gefärbten Glasflüssen unter Zusatz von Bindemitteln (Leinöl, Casein, Kalk, Gummi) hergestellt. Ein solcher Glassatz besteht beispielsweise aus 60 Tl. Kieselsäure, 30 Tl. Bleioxyd und 10 Tl. Borax oder aus 100 Tl. Kieselsäure, 50 Tl. Pottasche und 8 Tl. kohlensaurem Kalk und ist gegen Säuren und Atmosphärilien bedeutend widerstandsfähiger als die für keramische Zwecke üblichen Glasfritten (z. B. 75 Tl. Bleioxyd, 25 Tl. Kieselsäure), die schon durch verdünnte Salzsäure zerstört werden. Die für Farbzwecke hergestellten Gläser müssen, da sie in pulverisiertem Zustande aufgestrichen sehr blaß aussehen, bis zu 50% färbende Metalloxyde als Zusatz erhalten, während den Flüssen für farbige Glasfenster höchstens 3%, den tiefsten Porzellanfarben maximal 20% färbendes Metalloxyd beigegeben werden.

501. Glasflüsse für künstliche Edel- und Halbedelsteine.

Ein Auszug aus der heute noch wertvollen Arbeit über Glasflüsse und künstliche Edelsteine von **Schrader** (1809) findet sich in **Elsners chem.-techn. Mitteilgn. von 1850—1852,** Berlin 1853. Die Arbeit bildet die Grundlage auch der neuzeitlichen Industrie gefärbter Gläser und enthält zahlreiche Vorschriften zur Herstellung von Rubin-, Saphir-, Smaragd-, Chrysopras-, Achatimitationen usw.

Die Grundlage der neuzeitlichen Industrie zur Erzeugung der als Edelsteinimitationen verwendbaren farbigen Gläser bildete die Auffindung des bleireichen, stark lichtbrechenden Straßglassatzes durch den Wiener Juwelier **J. Strasser.** Später arbeiteten **Wöhler, Pettenkofer, Ebell** und **Müller** erfolgreich an der Nachahmung der natürlichen Schmucksteine. Man geht von reinstem Straß, bestehend aus 29 Tl. Bergkrystall, 15 Tl. Soda, 7 Tl. Mennige, 11 Tl. Borax und 1 bis 4 Tl. Salpeter, aus und färbt die Schmelze mit ebenfalls sehr reinen Metalloxyden.

Elsner wählte als Grundmasse zur Herstellung seiner künstlichen Edelsteine ein im Holzkohlenfeuer verschmolzenes, farblos oder durch entsprechende Zusätze farbig klar schmelzendes Glas aus 12 Tl. Quarzsand, 6 Tl. kohlensaurem Natron, 2 Tl. Borax, 1 Tl. Salpeter und 3 Tl. Mennige.

Wieland gibt für die Fabrikation von Straß folgenden Satz an: 300 Tl. Bergkrystall, 300 Tl. Sand, 462 Tl. Mennige, 512 Tl. Bleiweiß, 168,96 Tl. Ätzkali, 18,27 Tl. Borax, 0,10 Tl. arsenige Säure. Bei Herstellung des Flusses müssen die Bestandteile sorgfältig gemischt werden; es ist nicht ratsam, Bleiglätte anzuwenden, da sie leicht Trübungen erzeugt. Die Versatzstoffe werden im Mörser zerkleinert, gesiebt und gemischt, dann in großen Tiegeln geschmolzen. Die Masse muß 24—30 Stunden in Fluß gehalten werden. Nach dem langsamen Abkühlen zerschlägt man die Tiegel. Mittels sich drehender Sandsteine, Kupfer- oder Holzscheiben, die mit Terpentin bestrichen werden, erfolgt der matte Schliff. Für die Politur nimmt man Eisen- oder Zinkoxyd, Zinkweiß oder Zinnasche. Der übliche Satz für billige Erzeugnisse ist 3 Tl. Sand, 3 Tl. Mennige, 3 Tl. Pottasche. Dies Gemisch wird am besten in Haubenöfen geschmolzen. Einige Versätze für farbige Edelsteine sind: Rubin: 1000 Tl. Straß, 25 Tl. Manganoxyd; Smaragd: 1000 Tl. Straß, 8 Tl. Kupferoxyd, 0,25 Tl. Chromoxyd; Amethyst: 1000 Tl. Straß, 8 Tl. Manganoxyd, 5 Tl. Chromoxyd, 0,2 Tl. Goldpurpur. **(C. Miksch, Keram. Rundsch. 20, 356.)**

Nach **O. Parkert** schmilzt man die mit Metalloxyden versetzte Straßmasse in zur Hälfte gefüllten, mit Tonplatten bedeckten hessischen Tiegeln während 18—20 Stunden in gleichmäßigem Brande bei nicht allzugroßer Hitze. Zur Erzeugung imitierter Rubine dient eine Zusammensetzung aus 10 kg Mennige, 12 kg feinem Quarzmehl, $2^1/_2$ kg kohlensaurem Natron, 1 kg Salpeter, 33 g Caput mortuum, 1,66 g Goldpurpur. Zur Nachahmung von Goldtopas mischt man 10 kg Quarzmehl, 5 kg Mennige, 2 kg Soda, 1,5 kg Salpeter, 200 g gebrannten Borax und 5 g Uranoxyd. Türkis stellt man durch eine Mischung von 8 kg Quarzmehl, 2 kg Mennige, 3 kg kohlensaurem Natron, 1 kg Salpeter, 240 g Bergblau und 125 g Arsenik her. Durch Mischen des Grundflusses mit kohlensaurem Kobaltoxyd erhält man den lauchgrün-indigoblauen Turmalin. Kupfer und Eisenoxyd erzeugen eine smaragdgrüne Färbung. Der fertige Glasfluß wird im sog. Druckofen auf Weißglut erhitzt, in einen Zapfen gedreht und zwischen einer zweiteiligen Formzange ausgeprägt. Das Schleifen der so geformten Steine geschieht auf Sandsteinen oder Eisenscheiben unter Zulauf von nassem Sand, worauf sie auf der Holz- oder Zinnscheibe unter Anwendung von Tripel, Kolkothar oder Zinnasche auf Hochglanz poliert werden. **(Sprechsaal 1908, 201.)**

Dichroitisches Glas, das in dünner Schicht chromgrün und in doppelten Lagen rubinrot erscheint, erhielt **A. Silverman** gelegentlich von Versuchen, die zur Herstellung von Chrom-Pinkglas und Chrom-Rubinglas ausgeführt wurden. **(Sprechsaal 50, 4.)**

Um einen Glasfluß darzustellen, der natürlichen Achat vorzüglich imitiert, verfährt man folgendermaßen: Man mischt in der Weise, wie man es bei Darstellung des Rubinglases zu tun pflegt, einen Fluß aus 100 Tl. Sand, 170 Tl. Mennige, 32 Tl. Pottasche, 22 Tl. Borax, 0,4 Tl. Arsenik und Goldchlorid von 2 Dukaten. Die Dukaten werden in möglichst wenig Königswasser vorher gelöst, die Lösung wird mit 10 Tl. Wasser verdünnt und dann mit dem Flusse recht innig vermischt. Den Hafen setzt man als Sätzel in den Glasofen und läßt 7—8 Stunden schmelzen. Hierauf rührt man mit einem Birkenstiel um, oder wirft einige Kartoffeln hinein. Man kann nun mit dem Ausarbeiten des Glases beginnen und erhält eine Masse, welche die grauen, braunen, roten, milch- und krystallweißen Zeichnungen und Farbennüancen des natürlichen Achats zeigt, auch eine zweite Schmelzung verträgt, und sich zur Darstellung von Schmucksachen u. dgl. sehr gut eignet. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 699.)**

Zur Imitation des Jade (Nierenstein), einer opaken, schwarzgrünen Glasmasse, hergestellt in verdeckten Häfen, wird in **Sprechsaal 1911, 82** empfohlen entweder dunkelgrünes und schwarzes Glas durcheinanderzuarbeiten, wobei man sich zur Grünfärbung für einen Glassatz, der von 100 kg Sand ausgeht, einer Farbe bedient, die aus 4 kg chromsaurem Kali, 3 kg Eisenoxyd und 4 kg Kupferoxyd besteht (für Schwarz: 4 kg chromsaures Kali, 12 kg Braunstein, 6 kg Kobaltoxyd), oder man verarbeitet einen Glassatz, der von vornherein die Bestandteile gemengt enthält, z. B. 75 kg Sand, 10 kg Pottasche, 26 kg Soda, 10 kg Kryolith, 8 kg Kalk, 2 kg Eisenoxyd, 750 g chromsaures Kali und 20—40 g Kobaltoxyd. Zur Hervorbringung der verschiedenfarbigen Streifen schmilzt man in einem nebenstehenden Hafen dasselbe Gemenge, das mehr oder weniger Farboxyde enthält; nach dem Blasen verrührt man die beiden Glasmassen. Die Hitze des Ofens reicht dann nicht mehr aus, um ein vollständiges Verschmelzen der Farben herbeizuführen, so daß die charakteristische Schlierenbildung entsteht.

Ein dem Marmor oder Jaspis ähnliches Glas wird nach **D. R. P. 27 087** aus einem Satz erhalten, der aus 100 Tl. Sand, 3 Tl. Glaubersalz, 4 Tl. Eisenoxyd oder Caput mortuum, 12 Tl. Graphit oder Holzkohle, 36 Tl. Soda und je 12 Tl. Kalk und Pottasche besteht. Dieses schwarze Kohleglas wird an der Pfeife in mehreren Schichten aufeinander gelegt und dann zu Knöpfen, Perlen oder ähnlichen Artikeln verarbeitet. Zur Verzierung dieser Gläser verwendet man verschiedene Gemenge von Metallsalzen. Mit 1 Tl. Schwefelsilber und 5 Tl. Eisenocker treten z. B. die dunkelgrünen Schlieren besonders hervor, ebenso die dunkel- und hellbraunen Fasern bei Zusatz von 1 Tl. Schwefelsilber (oder Chlorsilber) und 5—10 Tl. Braunstein. Ein Gemenge von 1 Tl. kohlensaurem Kupfer und 1—3 Tl. Eisenocker gibt eine hell- bis dunkelrotbraune Färbung. Die Verzierung geschieht derart, daß man eines dieser Gemenge mit Wasser anreibt, mit dem Pinsel aufträgt und bei leichter Rotglut einbrennt; nach dem Erkalten wird schließlich abgewaschen.

Zur Nachbildung edler Steinarten und Majolika hinterlegt man Glas nach **Ö. P. Aufgeb. v. 22. IV. 1911** mit plastischen Farbmassen, die aus Wasserglaslösung, gepulvertem Wasserglas und löslichen Teerfarbstoffen bestehen. **[607], [689.]**

502. Überfang- und Mosaikglasflüsse.

Die mechanische Herstellung der Überfanggläser ist in **Keram. Rundsch. 1908, 407** beschrieben.

Verfahren zum Blasen von Gläsern mit gemustertem Überfang. Die aufgetragene Überfangschicht wird mehr oder weniger tief eingeschnitten, worauf man den Glasgegenstand in gewöhnlicher oder mit vorspringendem Muster versehener Form aufbläst oder preßt. **(D. R. P. 230 006.)**

Nach einem anderen Verfahren bläst man die Gläser in Formen, deren Innenwandung mit musterbildenden Vertiefungen versehen ist, und ätzt sodann Teile der beiden Oberflächen mittels Flußsäure oder unter dem Sandstrahlgebläse in annähernd gleichmäßiger Dicke weg, so daß entsprechend der wechselnden Dicke der zurückgebliebenen Teile der Oberflächenschicht Übergänge zwischen den Farben der verschiedenen Schichten entstehen. Es lassen sich so Lampenglocken, Schirme oder Reflektoren für künstliches Licht oder Vasen herstellen, deren innere und äußere Oberfläche mit erhabenen oder vertieften Mustern versehen ist, die allmählich ineinander verlaufende Farbtöne zeigen. **(D. R. P. 263 740.)**

Die Erzeugung von teilweise mit angeschmolzenem Emailglas überzogenen Glashohlkörpern, also z. B. Glasbeleuchtungskörpern mit reflektierendem, glattem Überzug ist in **D. R. P. 313 573** beschrieben.

In **Sprechsaal 1892, 829** finden sich Vorschriften zur Herstellung gefärbter und ungefärbter Überfanggläser. Man verwendet bei der technischen Herstellung dieser Überfanggläser für das Farbenglas eine Versatzfritte, die wie üblich aus einem guten Schleifglassatze hergestellt, dem farbigen Satze beigegeben wird, um gleiche Härte und gleiche Spannung der Glasschichten zu erzielen, damit ein Abspringen, Rissigwerden oder Zerspringen der Gegenstände verhütet werde. Man verwendet beispielsweise für transparentes Überfangglas auf 30 Tl. Sand, 35 Tl. Mennige, 5 Tl. Pottasche, je 3 Tl. Salpeter und calcinierten Borax und 20 Tl. obiger Schleifglasfritte, während zur Herstellung von Email- oder Opakglas Salpeter und Borax in demselben Satze durch 4 Tl. Zinnoxyd und 1,5 Tl. Arsenik ersetzt werden. Zum Färben (Aurorarot) löst man 2 Dukaten Gold in Königswasser, dieselbe Gewichtsmenge Zinn in Scheidewasser, verdünnt beide Lösungen mit je 1/3 des Volumens Wasser und vermengt die Zinnlösung und nachher die Goldlösung innig

mit dem Sande und der Versatzfritte; dann kommen die übrigen Materialien und 2 kg Antimonoxyd hinzu, worauf man das Ganze sorgfältig vermischt.

Die Herstellung von rubinrot überfangenen Kathedralglas ist in **D. R. P. 26 458** beschrieben.

Das Überfangen eines gewöhnlichen Sulfatglases mit Milchglas bietet insofern gewisse Schwierigkeiten, als es nicht leicht ist, die Ausdehnungskoeffizienten der beiden Gläser miteinander in Einklang zu bringen und es ist daher stets erforderlich, durch Vorversuche die besten Mengenverhältnisse für die Zusammensetzung des Überfangglases festzustellen. Für einen Versatz des Grundglases, der aus 480 kg Sand, 178 kg Kalk, 183 kg Sulfat, 12,75 kg Koks und 3 kg Soda besteht, eignet sich z. B., um nur eine der 6 Vorschriften in **Sprechsaal 1912, 786** zu zitieren, ein Milchglassatz der in ungefähr 5 Stunden geschmolzen wird und aus 45 kg Sand, $8^1/_2$ kg Soda, 3 kg Pottasche, 4 kg Kryolith, 10 kg Feldspat, $4^1/_2$ kg Flußspat und 200 g Braunstein besteht.

Zur Herstellung eines Überfangglases wird nach **Sprechsaal 1911, 419** ein Opalglas geschmolzen aus 100 kg Sand, 10 kg Soda, 12 kg 80 proz. bis 85 proz. Pottasche, 13 kg Kalkspat und 14 kg Kryolith, das zugehörige Krystallglas aus 100 kg Sand, 20 kg Pottasche, 16 kg Kalkspat und 18 kg Soda.

Zur Herstellung überfangener verlaufener Gegenstände muß nach **Sprechsaal 1912, 607** der Ofengang ein ganz gleichmäßiger sein, da sonst das Trübungsmittel ausbrennt. Es ist überhaupt zur Herstellung dieser Gläser große Übung und Geschicklichkeit nötig, so daß der Arbeit verschiedene Versuche in der Erhitzungsweise vorangehen müssen. Man erhält beispielsweise für ein Opalgrundglas (100 Sand, 26 Soda, 10 Kalkstein, 18 Feldspat und je 8 Kryolith und Flußspat mit der entsprechenden Menge Nickeloxyd als Entfärbungsmittel) ein rotes Überfangglas aus einem Versatz der auf 100 kg Sand, 18 Soda, 16 Pottasche, 4 Borax, 10 Kalkstein, 2 Zinnasche, 4 Kupferoxydul und je 1,5 kg Eisenoxyd und Braunstein enthält. Kupfer und Eisen können auch in Form ihrer schwefelsauren Salze dem Gemengsatz in wässeriger Lösung zugegeben werden. Der Ofen muß heiß gehen, da das Glas sonst leicht lebrig wird.

In **Sprechsaal 1912, 379** findet sich eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung eines lichtaquamarin oder lichtgrün gefärbten Überfanges für ein Milchglas das aus 96 Sand, 14 Pottasche, 16 Soda, 16 Feldspat, 11 Flußspat, 10 Kryolith und 2 Zinkoxyd besteht. Der als Überfang geschmolzene Versatz von 85 Sand, 20 Soda, 10 Pottasche und 15 Marmor wird beispielsweise für Lichtaquamarin mit $2^1/_2$ kg Kupfervitriol und 75 g Kobaltoxyd und für Lichtgrün mit $1^1/_2$ kg chromsaurem Kali und $2^1/_2$ kg Kupferoxyd gefärbt, während man für Neublau $5^1/_2$ kg Kupferoxyd und 50 g Kobaltoxyd und für Grün $3^1/_2$ kg chromsauren Barit und 1 kg chromsaures Kali verwendet.

Zur Herstellung von goldigem Schiller auf Hohlglas stellt man nach **Fr. Fischer, Sprechsaal 1891, 429,** ein dünnes, inneres Überfangglas her, das mit Silber gelb gefärbt ist und eine äußere Schicht aus Perlmutterglas, Opalglas oder Krystall. Der Satz für das Silberglas besteht aus 100 Tl. Sand, 80 Tl. Mennige, 10 Tl. Borax, 30 Tl. Pottasche und $^1/_3$ Tl. Silberoxyd. Bezüglich der technischen Herstellung dieser Gläser sei auf das Original verwiesen.

Zur Herstellung von Brillantglas überfängt man Glasgegenstände nach **D. R. P. 68 241** mit einer silberhaltigen Krystallglaskomposition und behandelt mit reduzierenden Gasen, wodurch die Silberverbindung an der Oberfläche der Gegenstände zu Metall reduziert wird. **[588.]**

Zur Herstellung von Mosaiksteinen versieht man Tafelglas auf einer Seite durch Anschmelzen körnigen Materiales bestehend aus Glasfluß oder Emails mit einer rauhen Oberfläche, nachdem man vorher die Rückseite durch Einbrennen mit Glanzmetall überzogen hat. Dann schneidet man die Tafel in passende Stückchen. **(D. R. P. 139 872.)** Vgl. auch **D. R. P. 138 698.**

Über farbige, namentlich venetianische Mosaikgläser siehe die umfassende Arbeit von **H. Schwarz** in **Verh. Gew.-Fleißes 1887, 90, 135** u. 181. **Ebd. 1885, 270** bespricht der Verf. speziell die Herstellung der Mosaikgläser von **Salviati** und bringt die Vorschrift zur Herstellung eines Goldrubinglases aus einem Satz von 60 Tl. Quarz, 30 Tl. Mennige, 12 Tl. Pottasche, 15,75 Tl. Kalisalpeter und 0,15 Tl. Gold, der ein durchsichtiges topasfarbenes Glas ergibt, das sich beim Erhitzen bis zum Erweichen prachtvoll rubinrot färbt. Setzt man dieses Glas in gepulvertem Zustande einem antimonsäurehaltigen Glase zu, so erhält man zunächst ein weißliches, opakes Glas, das beim Anlaufen den gewünschten, für die Mosaikstücke erforderlichen Ton erhält. Alle Goldmosaikgläser sind, wenn sie heiß eingeschmolzen und gezogen werden, mehr oder weniger farblos und werden erst beim Wiedererwärmen rot und durchsichtig wie Goldrubin. Wenn man jedoch nachträglich Gold zugesetzt hat, so wird das Glas braungelb lebrig und in der Durchsicht dunkelhimmelblau. Beide Gläser trüben sich durch weiteres Erwärmen, man erhält weiße Ausscheidungen und damit die eigentlichen fleisch-, rosen- oder violettroten Töne.

503. Glasreinigung, Beschlagen (Eisblumenbildung) verhüten.

Um Glasgefäße von Teer und Fett zu reinigen, schüttelt man sie nach **Dingl. Journ. 149, 467** anhaltend mit trockenem, nicht zu grobem Sande unter evtl. Zusatz von Benzin oder Benzol.

Um Glasgefäße, die durch Erdöl verunreinigt sind, zu reinigen, spült man sie unter ev. Beigabe von Glaskugeln oder Bleischrot mit heißer dünner Kalkmilch, entfernt die Emulsion und spült zur Beseitigung des Geruches mit chlorkalkhaltiger Kalkmilch nach. Gut nachgewaschen

sind die Flaschen dann zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln geeignet. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1871, Nr. 21.)**

Flaschen, die früher mit Harzauflösungen gefüllt waren, werden mit ätzender Lauge gut gereinigt und mit Alkohol ausgespült. Flaschen, die ätherische Öle, wie Terpentinöl oder Petroleum usw. enthielten, werden mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wodurch die ätherischen Öle verharzt werden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 277.)**

Knochenkohle ist ebenfalls ein vorzügliches Mittel, um Glasgefäße von Harz und ätherischen Ölen zu reinigen. Zuerst wird in das zu reinigende Glas etwas Alkohol geschüttet, hierauf Knochenkohle zugegeben und mit Wasser geschüttelt. Bei schon erhärteter Harzschicht muß das Schütteln wiederholt werden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1658.)**

Über einen Kunstgriff beim Flaschenspülen s. **H. E. Schaumburg, Chem.-Ztg. 1911, 291.**

Zur Entfernung von Ölfarbeflecken von Glasscheiben verwendet man nach **D. Tischl.-Ztg. 1911, 135** ein breiartiges Gemisch aus Natronlauge, Schmierseife und Salmiakgeist.

Um aus Gläsern, in denen starkriechende Stoffe enthalten gewesen sind, den Geruch zu entfernen, empfahl **Herzog (D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 47)** die Gefäße mit etwas Senfpulver und Wasser umzuschütteln und dann auszuspülen.

Ein Reinigungsmittel für Glas und Porzellan besteht nach **Hager, S. 81** aus 1 Tl. Ölsäure, 2 Tl. Spiritus und 14 Tl. Ammoniak. Zur Reinigung spiegelnder Flächen verfährt man nach einer älteren Vorschrift folgendermaßen: Man reibt den vorher mit Kornbranntwein abgewaschenen Spiegel mit Zeitungspapier ab. Um dem Glase Hochglanz zu verleihen, poliert man die Oberfläche mit geschabten Federkielen und einem Handschuhleder. Bei gleichzeitigem Anhauchen der Glasoberfläche werden sämtliche festhaftenden Schmutzteilchen entfernt.

Über Reinigung alter Glasmalereien mit grüner Seife, besser noch durch Einlegen der alten Scheiben in eine Lösung von chlorsaurem Natron, dann in ein Bad stark verdünnter Salzsäure und schließliche Behandlung mit einem Gemisch von ungelöschtem Kalk und schwarzer Seife, siehe **Tinnefeld, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1888, 789.**

Nach **F. H. Fammler, Glasind. 1912, 1** werden alte Glasmalereien jedoch am besten durch Abreiben mit einer Mischung von Caput mortuum und verdünnter Säure mittels eines Korkes gereinigt. Diese Behandlung soll den Schmutz entfernen, ohne daß die Alterspatina leidet. Nach der Reinigung werden die Malereien zweckmäßig zum Schutze mit einem wasserglashaltigen Anstrich versehen.

Zum Reinigen von Glas oder poliertem Metall bedient man sich einer Vorrichtung, die aus einem für feinpulverige Massen durchlässigen Beutel besteht, der mit Schlämmkreide unter evtl. Schmirgelzusatz, Sägemehl oder Korkpulver gefüllt ist. Das Füllmaterial hält die Feuchtigkeit, so daß der Sack, der zweckmäßig aus Flanell oder schwerem Baumwolldrillich hergestellt wird, nach dem Eintauchen in Wasser oder eine andere Flüssigkeit dauernd gebrauchsfertig ist. **(D. R. P. 166 724.)**

Nach **D. R. P. 261151** stellt man eine Reinigungsflüssigkeit für Glasdächer, Fenster oder Bogenlampen her aus Schwefelsäure, den wässerigen Auszügen saponinhaltiger Pflanzen und Kupfersalzen. Letztere haben den Zweck, vorhandene Metallteile zu verkupfern und dadurch vor dem Angriff der Säure zu schützen. Nach dem Zusatzpatent versetzt man den wässerigen Extrakt von 1,5 kg Quillajarinde statt mit H_2SO_4 mit der aus 20 l Fluorwasserstoffsäure von 75% und 2 kg Kieselsäure erhaltenen Kieselfluorwasserstoffsäure, weiter mit 20 g Kupfervitriol und füllt auf 100 l auf. **(D. R. P. 283 338.)**

Nach **D. R. P. 265 648** eignet sich zum Reinigen von Glas ein Gemenge von 4 Tl. 32proz. Flußsäure, 1 Tl. 4—5proz. schwefliger Säure in wässeriger Lösung, 1 Tl. 32proz. Antimonchloridlösung und 3 Tl. 32proz. Salzsäure, das man auf die Glasfläche aufstreicht und nach einigen Minuten mit Wasser abspült. Mit diesem Präparat sollen weder das Glas noch seine metallenen Einfassungen angegriffen werden (?). Dagegen soll sich sogar eingebrannter Ruß von den Scheiben entfernen lassen, so daß das Verfahren besonders zur Reinigung von Bahnhofshallen- oder Fabriksfenstern geeignet erscheint. **(D. R. P. 265 648.)** Vgl. das ähnliche Verfahren in **Polyt. Notizbl. 1867, Nr. 19.**

Zum Reinigen der Glasdächer von Gewächshäusern, die während des Sommers zur Herabminderung der Sonnenstrahlenwirkung häufig mit einer sich mit Staub und Ruß bedeckenden Kalkschicht überzogen werden, überstreicht man die Glasfläche, und zwar ehe empfindliche Pflanzen eingesetzt werden, mit 15proz. Flußsäure, die man nach kurzer Einwirkung wieder abwäscht. **(K. F. Stahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 710.)**

Nach älteren Angaben **(D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 13)** wird matt gewordenes weißes Glas wieder klar und durchsichtig, wenn man seine Oberfläche zunächst mit in Wasser angerührter spanischer Kreide sorgfältig reinigt und hierauf mit Salzsäure, die nach Beschaffenheit des Glases mehr oder weniger mit Wasser verdünnt ist, so lange behandelt, bis es wieder vollkommen klar und durchsichtig ist; hierauf wird es getrocknet und poliert.

Zum Putzen von Brillen empfiehlt **G. Schneemann, Seifens.-Ztg. 1913, 78,** ein Gemenge von je 30 Tl. Wiener Kalk und kohlensaurer Magnesia und je 20 Tl. gebranntem Hirschhorn und Englischrot zu verwenden, während sich für Fensterscheiben, Spiegel und Schaufenster am besten ein breiiges Gemenge von gebrannter Magnesia mit gleichen Teilen Benzin und Sprit eignet.

Die Reinigung und Reinhaltung maßanalytischer Gefäße beschreibt **F. W. Horst in Chem.-Ztg. 1921, 604.**

Zur Reinigung von Glasscheiben und zur Verhinderung des Anlaufens reibt man die Scheiben nach **D. R. P. 273 345** so lange mit einer Paste aus Fett, Ricinusöl, Natronseife, Sikkativ und Terpentinöl (oder -ersatz) ein, bis sie blank ist.

Um gefrorene Fensterscheiben sofort klar zu machen überstreicht man sie mit einer konzentrierten wässerigen Kochsalz-Alaunlösung. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 199.)**

Um das Beschlagen und Gefrieren der Fensterscheiben zu verhüten, werden sie nach **D. R. P. 113 274** mit einer alkoholischen Lösung von Senfsamen und Tannin bestrichen, der man geringe Mengen eines schwer frierenden Öles beifügt.

Nach **F. P. 450 568** verknetet man zur Herstellung einer wasserunlöslichen und dauerhaften Masse, die das Beschlagen von Glasscheiben verhindern soll, 1 kg schwarze Riegelseife, 10 g Colcothar und 5 ccm Terpentinessenz.

Zur Verhinderung des Schwitzens und Einfrierens von Schaufenstern und anderen Glasflächen überzieht man sie nach sorgfältigem Reinigen mit einer dünnen Schicht Galle. **(D. R. P. 223 658.)**

Zur Verhinderung des Beschlagens von Fensterscheiben, des Ansetzens von Eisblumen und Hängenbleibens von Regentropfen, bestreicht man die Fensterscheiben mit Apfel- oder Apfelsinensaft, den man mit Wasser verdünnt hat. **(D. R. P. 276 903.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man der wässerigen Obstsaftmischung zur Erzielung längerer Haltbarkeit und besseren Haftens arabisches Gummi oder Dextrin und zur Verhinderung der Eisbildung Kochsalz oder krystallwasserhaltiges Chlorcalcium zu. **(D. R. P. 287 524.)**

Zur Verhinderung des Beschlagens von Fenster- oder Celluloidscheiben überzieht man sie ein- oder beiderseitig mit einer Schicht von gehärteter Gelatine, Schleim und anderen Eiweißstoffen. Dieser Überzug, z. B. auf Brillen angebracht, verhindert die Verdichtung des Wasserdampfes, auch wenn man die Gläser anhaucht. Nach einem ähnlichen Verfahren überzieht man die Glasscheiben mit einem die Oberflächenspannung vermindernden Mittel in Form einer Lösung oder Suspension in solcher Dicke, daß dieses Mittel, z. B. die Gelatineschicht, im Zustande der Lösung durch Adhäsion an der Scheibe gehalten werden kann. **(D. R. P. 300 681 und 305 163.)**

Um das Beschlagen und Gefrieren von Fensterscheiben zu verhindern, überzieht man sie mit einer durchsichtigen wärmeisolierenden Schicht aus gehärteter Gelatine oder Viscose, der man Calciumchlorid als hygroskopische Substanz zusetzt. **(D. R. P. 334 074.)**

Ein die Glasflächen klarhaltendes und doch das Gefrieren verhinderndes Mittel erhält man nach **D. R. P. 330 464** durch etwa $^1/_2$stündiges Verkochen von 1000 Tl. geruchlosem Öl, 15—20 Tl. Gummiarabicumpulver, 200—250 Tl. trockenen Krystallsodapulvers, 100—150 g Steinsalz, 4—5 Tropfen Lavendelöl und einigen Tropfen Salzsäure.

Das unter dem Namen „Oculustro" im Handel befindliche, zur Vermeidung des Beschlagens von Brillengläsern dienende Präparat besteht nach Techn. Rundsch. 1909, 5 aus einer Oleinkaliseife, die mit etwas Terpentinöl und etwa 30% Glycerin versetzt ist.

Zur Vermeidung des Beschlagens von Glas bestreicht man es nach **E. P. 171 590** mit der Lösung von 1 Tl. Oleinsäure in 15 Tl. Alkohol, Äther oder Chloroform.

Über die Zusammensetzung von Mitteln, die das Beschlagen und Trüben von Glas-, z. B. Gasmaskenfenstern durch die Atemluft verhindern, siehe **P. W. Carlton, Journ. Ind. Eng. Chem. 11, 1105.**

Diese chemischen Mittel können jedoch nur einen vorübergehenden Erfolg haben, da das Beschlagen der Schaufensterscheiben nur dadurch zu vermeiden ist, daß die beiden Oberflächen der Glasscheibe gleiche Temperatur zeigen, so daß eine Kondensation des Wasserdampfes und sein ev. Gefrieren nicht möglich sind. Über mechanische Vorkehrungen und die Innenbeheizung von Schaufenstern nahe den Scheiben siehe Techn. Rundsch. 1912, 290.

504. Glasbearbeitung: Blasen, Biegen, Schneiden, Bohren, Sprengen.

Diakonow und Lermantoff, Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetisch. 2. Aufl. Berlin 1911. — Ebert, H., Anleitung zum Glasblasen. 4. Aufl. Leipzig 1912. — Schulz, F. O. K., Die Kunst Glas zu sägen. Berlin, Verlag der „Glasindustrie".

Um Glasröhren zu biegen, so, daß sie die Rundung behalten, füllt man sie mit absolut trokkenem feinen Sand, verschließt sie an beiden Enden und erhitzt sie mittels der Flamme eines Bunsenschen Brenners. Ein ähnliches Verfahren wendet man auch beim Biegen von Bleiröhren, Kupferröhren usw. an. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 918.)**

Der Vorgang des Glasschneidens mittels des Diamanten ist, worauf **Schott** erstmalig hinwies, wohl von dem Ritzen des Glases durch die verschiedenartigsten scharfkantigen Körper zu unterscheiden. Das Schneiden des Glases ist ein nur mit Hilfe des Diamanten in besonderer Haltung und Bewegung des Steines mögliches Aufspalten der Glasoberfläche, wodurch der Bruch an der betreffenden Stelle viel besser erleichtert wird als durch die bloße Ausfurchung des Ritzens.

Um Glas zu schneiden soll man sich nach Pharm. Zentrh. 1910, 738 einer gewöhnlichen Schere bedienen können. Das Glas soll schneidbar sein wie Pappe, wenn man Glas, Schere und Hände während des Schneidens unter Wasser hält. Dieses Verfahren, Glas unter Wasser oder besser noch unter Öl mit einer gewöhnlichen Schere zu schneiden bzw. mit einer stählernen Lochstange zu bohren, ist übrigens schon in **Dingl. Journ. 1851, II, 75** beschrieben.

Um Glas-, Porzellan- oder Quarzglasröhren durch Ätzen zu zerschneiden, befestigt man das Rohr in horizontaler Lage so, daß die Schnittstelle freiliegt, kennzeichnet diese beiderseitig mit Eisenlackstrichen, umlegt dann die Schnittstelle mit einer feuchten Schnur in einfacher Schleife, die man fest zuzieht, taucht das obere Schnurende in eine oberhalb des Rohres befindliche, mit Flußsäure gefüllte Bleischale und führt das andere Ende in eine zweite unter der Schnittstelle stehende Schale. Die Säure fließt nun capillar von der Schnur transportiert um das Rohr herum und bewirkt, wenn man die Schleife zuweilen fester anzieht und sie durch Drehen des Rohres in eine andere Lage bringt, die Ätzung, die, wenn sie hinreichend tief fortgeschritten ist, ein einfaches Zerbrechen des Rohres gestattet. Besser als Flußsäure eignet sich eine Mischung von 1 Tl. konzentrierter Salzsäure und 3 Tl. Flußsäure. **(J. Milbauer, Chem.-Ztg. 1911, 669.)**

Über eine sehr einfache Methode der Herstellung von Glasringen durch Anbringung von Schnitten im Innern einer Glasröhre in so großer Zahl, als Ringe hergestellt werden sollen, und folgendes gleichmäßiges Anwärmen der äußeren Oberfläche des Glasrohres siehe **D. R. P. 243 705.**

Zum Bohren von Glas verwendet man nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 38** am besten eine rautenförmig oder dreieckig zugeschliffene Feile, die man in einer Bohrwinde befestigt. Wenn man Bohrer und Glas während des Bohrens mit einem Gemenge von Terpentinöl und Knoblauch gut befeuchtet, soll man imstande sein, in 45 Sekunden ein Glas von 8—9 mm Dicke zu durchbohren.

Zur Erzeugung beliebig vieler Öffnungen an beliebigen Stellen von Glaswandungen nach der Stechmethode wärmt man das Glasgerät vor, hält dann eine Bunsenflamme tangential an die zu durchbohrende Stelle, führt in die Flamme eine Stahlnadel ein und dreht sie, wenn sie rotglühend ist schnell, jedoch unter sanftem Druck um ihre Achse gegen die Glaswand. Am besten ragt die quer in der Flamme liegende Nadel mit ihrer glühenden Spitze aus der Flamme hervor. Der warme Glasgegenstand wird unter fortgesetzter Rotation der Nadel allmählich immer mehr der Flamme zugeführt, bis die zum Durchstechen erforderliche Weichheit erreicht ist. Nachträglich muß der Gegenstand langsam gekühlt werden. **(P. N. Raikow, Chem.-Ztg. 1906, 867.)**

Ein Verfahren zum Glassprengen mittels heißer Gase ist in **Dingl. Journ. 188, 505** beschrieben.

Nach **E. Beckmann** macht man an der abzusprengenden Stelle der Röhre einen kurzen Feilstrich, umwickelt sie dann mit feuchtem Filtrierpapier so, daß zu beiden Seiten des Striches 1—2 mm breite Bahnen freibleiben, und erhitzt die Stelle unter ständigem Drehen der Röhre mittels einer Stichflamme. **(Z. f. anal. Chem. 1886, 530.)**

Zur Herstellung von Sprengkohle formt man einen Teig aus 8 Tl. feingesiebter Buchenholzkohle und 0,5 Tl. Bleizucker mit Tragantschleim zu stiftartigen Stangen, die man trocknet. **(Dingl. Journ. 143, 466.)**

Zur Herstellung weißer Sprengstäbchen verwendet man nach **Pharm. Zentrh. 1911, 744** Filtrierpapier, das man mit einer Lösung von Bleiacetat tränkt. Sie brechen zum Unterschied von den Sprengstäbchen aus Kohlenpulver und Gummischleim nie ab, brennen rasch an und brennen auch sehr gut weiter.

505. Glas polieren und schleifen. Springen verhüten. Glasschmiermittel, Glasballonschutzhüllen.

Nach **O. Parkert, Sprechsaal 1911, 552** werden als Poliermittel für Glas verwendet: Tripel, Polierrot, Zinnoxyd, Eisenoxyduloxyd usw., die man mit geeigneten Bindemitteln, ev. unter Zusatz von Fluorsalzen vereinigt. Eine saubere, rißfreie Politur wird z. B. bei Verwendung eines Gemenges von 1 Tl. Eisenoxyduloxyd, 2 Tl. Bolus, 4 Tl. Zinnasche oder amerikanischem Tripel erhalten. Die Politurfeinheit steigert sich in dem Maße, als man den Zusatz von Bolus verringert. Schwer zu behandelnde Flächen werden mit einer Mischung von 2 Tl. Eisenoxyduloxyd, 1 Tl. Bolus und 4 Tl. amerikanischem Tripel, Farbengläser mit einer Komposition aus 2 Tl. Polierrot, 3 Tl. Tripel, 2 Tl. gebranntem Eisenvitriol und 6 Tl. Zinnasche poliert. Zinnasche mit Tripel allein gibt bei bleihaltigem Krystallglas das sog. Polierfeuer. Im allgemeinen gilt, daß leichtschmelzendes Glas dem Schleifen und Polieren größeren Widerstand entgegengesetzt als schwerschmelzendes Glas das im Druck hart ist, ferner, daß ein Zusatz verdünnter Säuren den Schleifvorgang begünstigt und das Glas zur Politur vorbereitet. Auch Flußsäure kann man außer zum Ätzen des Glases zum Polieren von Krystallglas verwenden, wobei man bei Hohlgefäßen in der Weise verfährt, daß man sie mit paraffinierten Stopfen verschließt und nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser in eine Mischung von 1 Tl. 66grädiger Schwefelsäure und 3 Tl. 60proz. Flußsäure eintaucht. Nach etwa einer Minute werden die Glasgegenstände, die nunmehr mit einer dünnen Fluorsalzkruste überzogen sind, mit Wasser abgewaschen und abermals in die Säure getaucht, worauf man den Vorgang evtl. noch einmal wiederholt. Die erzeugte Feinpolitur ist wesentlich schöner als jene, die man mit Eisenoxyd oder Zinnoxyd erhält. **(K. F. Stahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 710.)**

Über Eisenrot als Poliermittel für optische Gläser und Metalle siehe **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1855, 34.**

Nach **J. J. Pohl** ist das Zinkoxyd dem Eisenoxyd als Glaspoliermittel vorzuziehen, besonders, wenn man es in seiner reinsten Form als Zinkweiß anwendet, da die mit diesem Mittel polierten

Gläser vollkommen reinen Hochglanz erhalten und sich nicht, wie es beim Polieren mit Eisenoxyd geschieht, durch aufgenommene Eisenoxydteilchen bräunlich färben. **(Dingl. Journ. 157, 201.)**

Nach **Ö. P. Aufg. v. 7. XI. 1910** ist Braunstein, für sich oder im Gemenge mit anderen Substanzen angewendet, ein ausgezeichnetes Poliermittel für Glas.

Zum Schleifen und Polieren dünner Becherränder verwendet man nach **Sprechsaal 1912, 711** zweckmäßig verschiedene natürliche und künstliche Steine (Sand, Feldspat, Sandstein, Carborundum oder calcinierten Quarz) und poliert die abgeschliffenen Ränder nachträglich mit Pappelholz und Kaolin- oder Glasurbrei als Poliermittel. — Zum Abschleifen der Ränder von Glasröhren verreibt man die Enden auf Schmirgelpapier unter Mitverwendung von einem Tropfen Olivenöl als Schmiermittel.

Das zum Schleifen gläserner Linsen dienende Polierpech besteht nach **Techn. Rundsch. 1911, 429** z. B. aus einem Gemenge von 40 Tl. Pech, je 25 Tl. Kreide und Hartparaffin oder Ceresin und 10 Tl. Mineral- oder Olivenöl. Wenn die Masse farblos sein soll, ersetzt man Pech oder Asphalt durch Kolophonium oder venetianischen Terpentin, den Schmelzpunkt des Produktes kann man durch Steigerung des Pechzusatzes erhöhen.

Nach **Sprechsaal 1881, 191** kann man das Springen des Glases und das sog. Pfeifen während des Schleifprozesses verhüten, wenn man den schwingenden Teil des Schleifobjektes mit einem Bleiklotz in Berührung bringt.

Um das Springen zementumkleideter Glasröhren zu verhüten, bestreicht man letztere mit einer dünnen Zementschlammschicht, trägt nach erfolgter Abbindung eine elastische Schicht aus Kautschuk, Asphalt mit oder ohne Zusatz von Schlackenwolle, Holzmehl oder dgl. auf und stampft diese umhüllten Röhren dann in die Betonmasse ein. Die elastische Zwischenschicht verhindert dann das Reißen der Glaseinlage. **(D. R. P. 215 505.)**

Zum Schutze direkt geheizter Glasretorten oder -kolben gegen das Zerspringen überstreicht man ihren Boden mit einem rissefrei eintrocknenden Teig aus Töpferton, Sand, Kuhhaaren, Wasser und etwas Glycerin. **(Koller, D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 23.)**

Zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren bringt man sie zugeschmolzen in ein dicht verschraubbares Eisenrohr und füllt zur Erzeugung äußeren Druckes in das Eisenrohr Äther oder Benzin (nicht aber Wasser, das bei hoher Temperatur Glas angreift) ein. **(D. R. P. 68 536.)**

Zur Verwertung des Schleifsandes von Spiegelfabriken brikettiert man ihn mit Wasser und brennt die Formlinge, so daß der Glasstaub die Sandkörner zu einer festen Bausteinmasse verkittet. **(D. R. P. 17 787.)**

Ein Schmiermittel für Glasstöpsel erhält man durch Zusammenschmelzen von 70 Tl. reinem Kautschuk und 30 Tl. gelbem Bienenwachs oder Paraffin. Das Präparat wird durch Alkali nicht verseift; es soll in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. **(C. Phillips,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 159.)**

Als Dichtungs- und Gleitmittel für Glasschliffe eignet sich nach **Wiechowski, D. med. Wochenschrift 1921, 1083,** das ölsaure Aluminium am besten als zähe Lösung seines Gemisches mit Bienenwachs.

Zur Lockerung festsitzender Glashähne empfiehlt **Schwarze** die festsitzenden Glasküken, -stopfen usw. in unverdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung zu bringen, die in kurzer Zeit die Lockerung bewirkt. **(Zentralbl. 1919, II, 83.)**

Nach **E. P. 131 918/1919** versieht man Glasballons mit einer hölzernen Schutzhülle, die mit nach **E. P. 131 911** hergestellter vulkanisierter Faser überzogen ist.

506. Glasersatz: Cellulose und Celluloseabkömmlinge.

Über Glasersatz und die Produkte, die man aus anorganischen (Quarzglas) und organischen Stoffen (Cellulosederivate) erhält, siehe die Abhandlung von **A. v. Unruh in Kunststoffe 1913, 403.**

In **D. R. P. 25 171** wird vorgeschlagen als Ersatzmittel für Glas ein mit einem feinen Kopallack transparent gemachtes, wenig geleimtes Papier zu verwenden, das man mit einer Flüssigkeit imprägniert, die aus Ochsengalle durch Ausfällung und Entfernung der Gallenfette mittels essigsaurer Tonerde bereitet wird. Die Papierplatte soll sich besonders für photographische Zwecke eignen.

Zur Herstellung eines Glasersatzes löst man Kollodiumwolle nach **D. R. P. 74 855** in einer filtrierten, alkoholisch-eisessigsauren, mit Äther versetzten Lösung von Zinkoxyd und Natriumbicarbonat, klärt die gallertähnliche Masse durch Absetzenlassen und gießt sie auf eine ebene, heizbare Fläche, von der man die Platte nach Verdunstung des Lösungsmittels abhebt.

Über Schutzbrillen aus Gelatoid, einer elastischen, festen, vollkommen durchsichtigen Masse, die mit einer dünnen Schicht Kollodium überzogen ist, siehe die Notiz in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 120.**

Völlig durchsichtige, homogene Gegenstände kann man nach **D. R. P. 197 153** auch aus reiner Nitrocellulose herstellen.

Zur Herstellung oberflächlich gefärbter transparenter Celluloidplatten, die als Glasersatz für Signallaternenscheiben dienen sollen, taucht man sie in ein mit Borsäure angesäuertes Bad, das aus der alkoholischen Lösung eines Teerfarbstoffes, Schellack und Sandarak besteht; kurz vor Gebrauch wird etwas Äther zugesetzt. **(D. R. P. 115 728.)**

Billige celluloidähnliche Massen, die sich zum Teil wegen ihrer Durchsichtigkeit als Glasersatz eignen, erhält man nach **D. R. P. 138 783** und **Zusatz 139 905** durch Verarbeitung von gewöhnlichem Celluloid mit Casein bzw. (für das durchsichtige Produkt) mit Aluminiumcaseinat. Vgl. **D. R. P. 115 681** und **Zusatz 141 309.**

Nach **D. R. P. 234 150** stellt man verstärktes Glas her durch Einlegen von Celluloid oder ähnlichem Material, das durch Eintauchen in ein Lösungsmittel (Aceton) erweicht wurde, zwischen zwei Glasplatten. Vgl. **D. R. P. 236 013.**

Ebenso verfährt man bei Herstellung dieses unzerbrechlichen Sicherheitsglases bei Verwendung von Platten aus Cellon, Cellit, Emaillit, Sikoid usw., aus denen man übrigens auch ohne Glas spezifisch leichte, durchsichtige, glasartige Platten, besonders für Luftfahrzwecke erzeugen kann oder mit deren Lösungen man eine Glasscheibe überzieht. **(C. Lüdecke, Seifens.-Ztg. 41, 953.)**

Zur Herstellung von Verbundglas gießt man auf die Glasplatte zuerst eine Gelatineschicht und nach deren Trocknen eine Celluloidschicht auf, wodurch vollkommene Sicherung des Anhaftens der Glasverstärkungsschichten ohne Anwendung von Preßdruck erreicht wird, der häufig das Zersprengen der Glasplatte zur Folge hatte. **(D. R. P. 320 339.)**

Nach **E. P. 102 609** werden Celluloidfenster durch Einbringen von sich rautenförmig schneidenden Fäden aus Faserstoff verstärkt.

Zur Herstellung eines Glasersatzes, verwendbar für Oberlichtplatten oder auch zu Formstücken, Akkumulatorenkästen und besonders in gelochter Form als Sieb- und Filterplatten, übergießt man ein Drahtgewebe mit einer mehr oder weniger dünnen Celluloidschicht, die bei genügendem Verdünnungsgrade die Maschen nicht völlig ausfüllt, so daß Siebe entstehen. **(D. R. P. 111 195.)**

Über Massenherstellung von Verbund-Klarscheiben für Gasmasken aus je 2 Celluloidtafeln, die man in wasserdicht zusammengeklebtem Zustande nach Bestreichen mit einer Gelatine enthaltenden celluloidlösenden Flüssigkeit durch Eintauchen in eine reine Gelatinelösung einseitig mit einer klaren Schicht überzieht, so daß man in einer Operation nach Trennung der Celluloidplatten gleich zwei Gasmaskenscheiben erhält, siehe **D. R. P. 304 351.**

Ein mechanisches Verfahren zur Vermeidung der Luftblasenbildung bei Herstellung von Klarscheiben für Autobrillen u. dgl. aus Cellulosederivaten ist in **D. R. P. 316 974** beschrieben.

Nach **D. R. P. 201 907** erhält man besonders harte, glänzende und durchsichtige Celluloid- oder Acetylcellulosefolien, wenn man die fertigen Produkte in Nitromethan löst und das Lösungsmittel verdunstet.

Nach **D. R. P. 239 773** erhält man eine Guß- und Anstrichmasse, die in sich die Eigenschaften des Glases und des Celluloids vereinigt in folgender Weise: Man löst kleine Stücke frischen Celloidins in kochender Wasserglaslösung und setzt nach einigem Kochen der Masse je nach der Härte, die man später wünscht, Magnesium-, Calcium- oder Bleioxyd zu. Außerdem kann man noch zur Bindung des freien Alkalis Kieselsäure und zur Erhöhung des Glanzes der fertigen Anstrichmasse ein Harz, Gummi, Eiweiß od. dgl. hinzufügen. Die Lösung, die nicht klebrig ist und sich in ungefärbtem oder mit Mineralfarbstoffen gefärbtem Zustande zu Anstrichzwecken oder zum Gusse kleiner Gebrauchsgegenstände eignet, kann nach dem Trocknen mit einer Lösung von Campher bestrichen werden, so daß das in dem Überzug enthaltene Celloidin in Celluloid verwandelt wird.

Nach **D. R. P. 237 765** und **237 766** erhält man glasartige, durchsichtige Gebilde aus Formylcellulose durch Behandlung der Cellulose mit Ameisensäure und Sulfurylchlorid oder mit Chlorsulfonsäure unter Zusatz von Chlorzink.

Als Schutzbrillenglas eignen sich auch oberflächlich verseifte Acetylcelluloseplatten, die man in der Weise bereitet, daß man die Scheiben mehrere Minuten, jedoch nicht zu lang, da sonst später infolge von Regenbenetzung Trübung eintritt, bei Zimmertemperatur in schwach alkalischen wässerigen Methylalkohol einlegt. **(D. R. P. 297 955.)**

Zur Herstellung eines Glasersatzes bringt man nach **D. R. P. 178 644** eine Viscoselösung in dünner Schicht auf Verstärkungseinlagen zum Gerinnen und Trocknen. Als gewebeartige Einlage benutzt man Baumwolle, Jute, Hanf, Seide, Wolle oder Roßhaar, auch Metallgeflechte, und erhält so Material zur Herstellung durchscheinender Wasserleitungsrohre, Zeltleinen, Trinkgefäße usw.

Über Herstellung einer als Glasersatz verwendbaren Viscosemasse siehe auch **D. R. P. 70 999.**

Die Herstellung eines Celluloseproduktes, das in dünner Schicht als Glasersatz verwendet werden kann, durch Fällung einer Viscoselösung mittels Ammoniaksalzlösungen ist in **D. R. P. 237 152** beschrieben

Nach **F. P. 415 996** erzeugt man glasartige Massen durch Vereinigen der Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak und Kautschuk in Benzin. Nach Entfernung der Lösungsmittel wird das Gemenge von Kautschuk und Cellulosehydrat, um es unlöslich zu machen, mit Säuren oder Alkalien gewaschen und schließlich vulkanisiert.

Nach **D. R. P. 206 884** erhält man glasartige, sehr feste Cellulosegebilde durch Koagulierung einer Kupferoxydammoniakcelluloselösung mit wässerigen Alkalichloridlösungen bei Gegenwart geringer Mengen Alkalihydroxyd.

Nach **F. P. 420 555** erhält man einen Ersatz für Fensterscheiben durch Ausgießen von Celluloselösungen auf glatte oder gemusterte Flächen.

507. Andere Stoffe. — Glasartige Produkte, Glasabfallverwertung.

Nach **D. R. P. 220 685** erhält man ein glasartiges Celluloidersatzprodukt aus Leim, Gelatine oder tierischem Eiweiß, Essigsäure, Carragheenextrakt, Alkohol und Formaldehyd.

Zur Herstellung wasserbeschlagverhindernder Gelatinescheiben bringt man, und zwar lediglich ihre Oberflächenschicht, durch die Einwirkung eiweißspaltender Fermente in einen Zustand erhöhter Quellbarkeit. **(D. R. P. 317 852.)**

Auch durch mehrwöchiges Stehenlassen von Methylenketonen, z. B. Methylenmethyläthylketon vom Siedepunkt 96° bei Zimmertemperatur, erhält man feste farblose Massen von hohem Festigkeitsgrad und großer Elastizität, die als Glas- oder Celluloidersatz zur Herstellung von optischen Linsen, Krystall- und Kunstgläsern, aber auch als Isolierstoff und Kunstmasse zur Erzeugung z. B. von Billardkugeln verwendet werden können. **(D. R. P. 309 224.)**

Über die Herstellung von Flüssigkeitslinsen, die aus zwei sphärisch gekrümmten Uhrgläsern bestehen, zwischen denen sich Schwefelkohlenstoff, Vaselinöl od. dgl. befindet und deren Ränder mit Wasserglas abgedichtet sind, siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1909, 238.** Durch Bestreichen der Ränder mit Salzsäure wird die Wasserglasdichtung unlöslich.

Zur Herstellung neutralgrauer Keile und Schichten für photographische Zwecke, auch in großen Dimensionen, mit geringen Kosten, verrührt man eine wässerige, filtrierte 20proz. Gelatinelösung mit völlig fettfreiem Lampenruß, den man mit Wasser schüttelt, über Watte filtriert, sodann einige Tage stehen läßt und dekantiert. Man gießt das Gemenge der Rußsuspension und Gelatinelösung (gleiche Teile) in eine prismatische Glasform, die man vorher angewärmt mit einer 1proz. Lösung von Celluloid in Amylacetat bestreicht. Auf diesem Wege kann man auch gefärbte Prismen herstellen, die einen vollständigen Glasersatz bieten. **(Goldberg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1944.)**

Zur Herstellung von glasartigen Verzierungen lagert man in schichtenweise aufgetragenes Wasserglas körperliche Gegenstände ein, trägt so lange Wasserglas auf bis der Körper die gewünschte Größe erhält, umgibt ihn dann ganz oder teilweise mit Glas und teilweise mit gefärbter Wasserglasmasse und schützt letztere durch einen Zement- oder Lacküberzug. **(D. R. P. 32 424.)**

Zur Herstellung einer Glas oder Celluloid ersetzenden Masse verkocht man Wasserglas bis zur Dickflüssigkeit der Lösung mit frischem Celloidin. Die Masse ist in der entsprechenden Konsistenz auch für Anstrichzwecke verwendbar. **(D. R. P. 239 773.)**

Zur Herstellung von Gegenständen aus durch eine Glasmasse gekitteten schwerschmelzbaren Stoffen erhitzt man Formlinge aus Sand, Porzellan- und Glasmehl und Wasser bis zum Schmelzpunkt des Glases und preßt die Stücke in Formen. **(D. R. P. 16 754.)**

Das sog. Calcinglas wurde durch abermaliges Schmelzen eines durch Einfließenlassen des gewöhnlichen Glasschmelzflusses in Wasser erhaltenen körnigen Produktes gewonnen. **(D. Ind.-Ztg. 1875, 146.)**

Nach **E. P. 3554/1880** werden Sand, Soda und Kohle zusammengeschmolzen, worauf man die Masse mit Wasser auslaugt, die Lösung mit Kalk fällt und das erhaltene Calciumsilicat auf Glas verarbeitet.

Zur Herstellung von glasartigen Gegenständen formt man eine erkaltete gefrittete Masse aus Sand oder Feuersteinpulver, Soda oder Pottasche und Alkalinitrat, Borax, Mennige und Kreide, evtl. unterZusatz eines färbenden Metalloxyds, brennt die Formlinge bei 750—1000° und läßt sie in der Form langsam erkalten. Als Formmasse dient eine in Kalkwasser aufzubewahrende Mischung aus Ton, Kaolin, Feuerstein und gebranntem Gips. **(D. R. P. 183 527.)** Nach dem Zusatzpatent brennt man die durch Formen gepulverter, glasartiger oder verglasbarer Massen aus schwerschmelzenden Sätzen erhaltenen Formlinge unter Druck in einer feuerfesten Form. **(D. R. P. 274 133.)**

Nach D. R. P. 258 444 pulvert man zur Herstellung glasartiger Gegenstände eine leichtflüssige Glasmasse, stellt Formlinge aus dem Pulver her und brennt diese auf einer Ton- oder Kalkunterlage bei einer Temperatur ein, die zum Schmelzen und Fritten des Pulvers ausreicht. Der entstehende verglaste Gegenstand soll sich durch seine glatte Oberfläche auszeichnen, ein Verziehen oder Platzen der Gegenstände soll nicht stattfinden. Als Unterlage eignet sich besonders Marmor, der unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur, die bei vorliegendem Verfahren in Betracht kommt, ohne unter Ausscheidung von Kohlensäure in ungelöschten Kalk zu verfallen, Zusammenhang und Festigkeit bewahrt, so daß nicht wie beim Ton jene rauhe und faltige Oberfläche entsteht, die man mit la fleur du moule bezeichnet.

Ein ähnliches Verfahren der Herstellung von Gefäßen durch Fritten von Fensterglasabfall oder Glasschrot wurde schon von H. Chance in Dingl. Journ. 142, 394 beschrieben. Man preßt nach diesem Verfahren einen Brei aus 3 Tl. gemahlenem Glas, 1 Tl. Sand und der nötigen Wassermenge in eine Form, trocknet den erhaltenen Gegenstand bei gelinder Wärme und erhitzt ihn schließlich im Ofen, bis die Masse zu sintern beginnt.

Zur Herstellung von Glasgegenständen wird Glaspulver in feuerfesten Formen erhitzt, die aus einer geeigneten Masse gegossen, bei der zum Schmelzen des Glaspulvers nötigen Hitze nur so weit erhärten, daß sie von dem fertig geschmolzenen Glasgegenstand ,ohne diesen zu beschädigen, abgebrochen oder abgeschabt werden können. Als geeignetes Material für diese Formen verwendet man ein Gemenge von Quarz, Kaolin und Feldspat. Nach dem Verfahren

lassen sich auch Gegenstände aus verschiedenfarbigen Glaspulvern, die an der Trennungsstelle nicht zusammenschmelzen sollen, herstellen. **(D. R. P. 277 874.)**

Über die Verwendung der Glasabfälle in der Fabrikation wie auch außerhalb der Glasindustrie siehe **Sprechsaal 41, 421.**

Die Abfälle in Glashütten sind am vorteilhaftesten an Ort und Stelle zu verwerten. Der aus der Produktion sich ergebende Glasabgang wird nach Farbe und chemischer Zusammensetzung sortiert und eingeschmolzen. Das Herdglas, das beim Abfließen durch den Schmelzofen durch Schamotteteile verunreinigt wird, kann nach erfolgter Reinigung zur Herstellung von gröberen Gläsern verwandt werden, ebenso der Sandabfall aus der Glasschleiferei. **(Keram. Rundsch. 22, 2.)**

In der Steinstube kann das vom Ofenabbruch erhaltene Altmaterial von Schamotte-, Dinas- und Sandsteinen, das nicht mehr zu Hintermauerungen tauglich ist, zu passendem Ofenzeug, wie Vorrichter, Glutlochsteine, Schmelzkuchen usw. verarbeitet werden. **(Keram. Rundsch. 22, 2.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung des Glases aus Drahtglasplatten sind in **D. R. P. 334 842** beschrieben.

Edelsteine. Tonerde- und Magnesiumsilicate.

508. Literatur und Allgemeines über Edelsteine und Kunstedelsteine.

Bauer, M., Edelsteinkunde. Leipzig 1896. — Eppler, A., Die Schmuck- und Edelsteine. Stuttgart 1912. — Kluge, K. E., Handbuch der Edelsteinkunde. 1860. — Bugge, G., Edelsteine. Leipzig 1915. — Bauer, M., Rubin und Saphir. Hamburg 1897.

Über Namen, Verwendung und Bearbeitung der Edel- und Halbedelsteine, Fehler, Wert und Preis unterrichten diese einschlägigen Werke, vom chemisch-technischen Standpunkt interessieren nur die Nachahmung der Juwelen und die Herstellung der synthetischen Edelsteine.

Edelsteine sind gekennzeichnet durch schönes Aussehen, meist auch Durchsichtigkeit und große Härte, also Widerstandsfähigkeit gegen Abnützung. Ihr Wert hängt von der Fehlerlosigkeit und dadurch von der Seltenheit reiner und klarer Stücke, natürlich auch von der Seltenheit des Vorkommens der Mineralien ab. In diesem Sinne unterscheidet man Juwelen von den Halbedelsteinen. Häufig werden zu den ersteren nur Diamant, die Korundabarten (Rubin, Saphir) und Smaragd, die sich durch besondere Härte und die Schönheit einzelner Stücke auszeichnen, evtl. auch noch der allerdings weiche Edelopal gezählt.

Die Farben der Edelsteine sind dem Grundmaterial entweder isomorph beigemengt und verändern sich dann nur wenig beim Erhitzen, oder unter dem Einfluß von Radium- oder ultravioletten Strahlen (Rubin, Smaragd, Turmalin, Aquamarin) oder die Färbung ist eine kolloidale, wie bei den Quarzvarietäten (Citrin, Topas, Saphir, Flußspat, Rosenquarz), und zeigt dann gegenüber den genannten Einflüssen ein entgegengesetztes Verhalten. In manchen Steinen scheinen gleichzeitig die labilen kolloidalen und die stabilen isomorphen Färbemittel in wechselnden Mengen vorhanden zu sein. **(C. Doelter, Z. f. Kolloide 1909, 188.)**

Die Rubine von Ceylon haben immer eine stark bläuliche Nuance, wodurch ihr Wert vermindert wird. Nachdem der Stein geschliffen und poliert ist, wird er daher in feingesiebten feuchten Tonmergel eingebettet, in einem kleinen eisernen Gefäß $^1/_2$ Stunde bis zur Weißglut erhitzt. Wird, nach dem Erkalten, der Stein aus seinem Lager herausgenommen, so ist der blaue Ton verschwunden und das Juwel erscheint in der Farbe des Taubenblutes. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 14.)**

Um Edelsteinen eine helle Farbe zu geben, um also beispielsweise den gelblichen Ton mancher Diamanten in reines Weiß zu verwandeln, überzieht man den Stein nach **D. R. P. 25 105** mit einem gefärbten Glasflusse, dessen Farbe jener des Steines komplementär ist. Es genügt, diesen Glasfluß auf den Rand des Steines zu bringen, der von der Fassung verdeckt wird, da die Farbe durch innere Reflexion doch nach außen geworfen wird.

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 238** gelingt es, mit 5 mg Radiumbromid innerhalb etwa 4—5 Tg. blassen Edelsteinen, wie Saphiren oder Rubinen, satte dunkle Töne zu verleihen.

Edelsteinimitationen stellt man aus leichtschmelzbarem Glas mit Zusatz von Bleioxyd zur Erhöhung des Lichtbrechungsvermögens und von Thalliumoxyd zur Erhöhung des spezifischen Gewichtes her, färbt die Flüsse durch Metalloxyde oder durch Gold und erhält so aus reinstem Ausgangsmaterial und bei sorgfältigster Arbeit teure, aber wertlose Imitationen, da die Steine ihrer geringen Härte wegen leicht zugrunde gehen **[501]**. Besser sind die Imitationen aus geschmolzenem Bergkrystall und in jeder Hinsicht vollkommen, zum Teil sogar von natürlichen Steinen nicht zu unterscheiden, die sog. synthetischen Edelsteine, das sind Nachahmungen der Naturprodukte.

Zur wirklichen Nachahmung echter Edelsteine schmolz **M. A. Gaudin** zum ersten Male chemisch reine Tonerde mit etwas Kieselsäure und färbenden Metalloxyden im Knallgasgebläse. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 11.)** **Michaud** gelang es 1895 kleine Rubinsplitter in der Knallgasflamme zu schmelzen und durch Vereinigen der Tröpfchen eine homogene, schleifbare Masse,

die sog. rekonstruierten Rubine zu erhalten. **Fremy** und seinen Mitarbeitern (1891) gebührt das Verdienst, wirklich synthetische, also aus den natürlichen Bestandteilen erschmolzene Edelsteine zu erzeugen, die seit 1902 im Handel sind und eine Vollkommenheit erreicht haben (von **Verneuil** ausgearbeitet), die kaum mehr zu überbieten ist. Diese in einem besonders konstruierten Apparat aus reinem Aluminiumoxyd und etwas Chromoxyd unter Verwendung von Flußmitteln (K_2CO_3) erhaltenen rhomboedrischen Krystalle sind häufig härter als die natürlichen Steine und unterscheiden sich von ihnen auch bei chemischer und optischer Untersuchung absolut nicht, seit es gelungen ist, sie von den sehr kleinen Gasbläschen zu befreien, die bis dahin als Unterscheidungsmerkmal galten. Die auch von deutschen Gesellschaften gewonnenen synthetischen Saphire (aus Eisenoxyd und Titansäure), roten Alexandrite und Korunde werden jetzt so billig hergestellt (2 Karate für etwa 20 M. gegen z. B. 30 000 M. für einen dreikarätigen Rubin und 3000 M. für einen ebenso schweren Diamant), daß mit der Auffindung dieser Verfahren der Untergang der natürlichen Edelsteinindustrie gegeben wäre, wenn nicht das Bewußtsein, den echten teuren Stein zu besitzen, allein maßgebend wäre. **(Dörmer, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1391.)**

Die Herstellung künstlicher Edelsteine, besonders der Rubine, nach den Verfahren von **Goldschmiedt** und **Pohl (Buchner** und **Verneuils)** beschreibt **E. Ruß** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 943.**

Auch im Hochofen wurde die Bildung kleiner Edelsteinkrystalle beobachtet, die ursprünglich für Diamanten gehalten wurden, bis man ihre Zugehörigkeit zur Korund-(Tonerde-)reihe erkannte.

Der zunächst unverständliche Vorgang der Bildung von Korund- und Carborundkrystallen im Hochofen, in dem die Schmelztemperatur der Tonerde (2100°) nie erreicht wird, findet seine Erklärung in der Tatsache, daß sich nach **F. P. 394 805** Bauxit in 4—8 Stunden schon bei einer Temperatur von 1200—1400° in krystallisierte Tonerde umwandeln läßt, wenn man Chlor oder Fluorwasserstoff zuleitet. Auch aus Silicatschmelzen, die mit etwa 30% Tonerde übersättigt sind, scheidet sich die letztere beim Erkalten als Korund ab. Ähnliche Vorgänge dürften auch im Hochofen eintreten. **(B. Neumann, Stahl u. Eisen 1909, 906.)** Vgl. **[509]**.

509. Diamant, Diamanterzeugung.

Eppler, A., Der Diamant im deutschen Gewerbe und auf dem Weltmarkt. Krefeld 1917. — Die deutschen Diamanten und ihre Gewinnung. Berlin 1917.

Ein Verfahren zum Abscheiden von Diamanten aus einer Mischung von Mineralien beruht auf der Tatsache, daß der Diamant einem nicht durch Schlag oder Stoß, sondern allmählich einsetzenden sehr hohen Druck wesentlich besser widersteht als alle anderen Mineralien. Die Diamanten werden dann von dem Gesteinsmehl abgesiebt. **(D. R. P. 312 093.)**

Zur künstlichen Herstellung des Diamanten löste **Moissan** Kohlenstoff in geschmolzenem Silber, später in geschmolzenem Eisen im elektrischen Ofen, kühlte dann plötzlich in Wasser bzw. in geschmolzenem Blei ab und erhielt so bis 0,5 mm große Partikel, die als krystallisierter Kohlenstoff gekennzeichnet wurden. Er schmolz z. B. etwa 200 g weichen Eisens im elektrischen Ofen, führte dann schnell einen kleinen, mit gepreßter Zuckerkohle gefüllten Eisenzylinder in die Schmelze und tauchte den Tiegel rasch in kaltes Wasser. Der in der festen Kruste noch glühende Eisenkern dehnt sich nun, wenn man langsam an der Luft weiter erkalten läßt, beim Erstarren aus, und man erhält unter dem gewaltigen Druck schwärzliche Splitterchen krystallisierten Kohlenstoffes neben Graphit wenn man das Eisen in Salzsäure weglöst. Auch durch Auflösen von Kohle in kochendem Silber wurden unter ähnlichen Bedingungen künstliche Diamanten erhalten. Nach **C. Friedel** soll man auch durch Einwirkung von siedendem Schwefel auf sehr kohlenstoffreiche Eisenspäne unter Druck Diamanten darstellen können. **(Compt. rend. 116, 218.)**

Nach **A. Parsons** sind die kohlenstoffhaltigen Gase, die in dem unter starkem Druck geschmolzenen und wieder abgekühlten kohlenstoffhaltigen Eisen enthalten sind, die Ursache der Bildung des Diamanten und nicht der in der Masse herrschende Druck wie bisher angenommen wurde.

Die Herstellung mikroskopischer, wasserheller Diamantkrystalle durch Auflösen von Kohlenstoff, am besten Graphit im geschmolzenen Blueground, dem Muttergestein der südafrikanischen Diamanten, durch Schmelzen im Thermitprozeß beschrieb **v. Haslinger** auf dem Naturforschertag zu Karlsbad 1902.

Über Darstellung von Diamant im elektrischen Ofen nach der Methode von **de Boismenu** durch einfaches Schmelzen und Elektrolysieren von Calciumcarbid im elektrischen Ofen mit Hilfe des direkten Stromes findet sich ein Referat über eine Arbeit von **Francis P. Mann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 126.** Nach zwölfstündigem Ofengange, bei konstant gehaltener Temperatur, mit 75 × 50 × 50 cm innerer Weite des Ofens, einer Elektrodenlänge von 165 bis 1500 mm, 34—35 Volt und 800 Amp., wurde aus der schwarzen, dem negativen Pol umgebenden schwammigen, aus Kohlenstoff und Graphit bestehenden Masse der größte bis dahin dargestellte künstliche Diamant von 2,7 mm Durchmesser gewonnen.

Die nach einem ähnlichen Vorgange im Hochofenroheisen abgeschiedenen Kryställchen, die man ursprünglich als Diamant ansah, wurden später als Korundkrystalle erkannt, so daß die Auffassung, als würden die Diamanten im Hochofenprozeß in Massen gewonnen werden können, hinfällig wurde. **(O. Johannsen, Stahl u. Eisen 1909, 348.)**

Über diese Hochofendiamanten und das Diamantenproblem überhaupt berichtet **H. Fleißner** in **Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 58, 521, 539, 551** u. **570.** Vgl. **Dörmer, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1391.**

Über die Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Diamanten bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Quecksilberdämpfen, wie sie aus Amalgam entwickelt werden, siehe **W. v. Bolton, Z. f. Elektrochem. 17, 971. Bolton** erhielt (1910) in einem mit Gummistopfen verschlossenen, etwas Natriumamalgam enthaltendem Reagenzglas nach längerem Stehen unterhalb des Stopfens einen Beschlag von Diamantkryställchen, die er dadurch in größeren Exemplaren gewann, daß er Glasgefäße innen mit Diamantstaub puderte und wochenlang bei Gegenwart von Amalgamen Leuchtgas einleitete.

Lionnet will auf folgende Weise krystallisierten Kohlenstoff erhalten haben **(Journ. f. prakt. Chem. 99, 62):** Man wickelt auf eine lange dünne Gold- oder Platinplatte ein dünnes Zinnblatt so auf, daß die Zinnfläche beinahe gleich ist der freigebliebenen Platinoberfläche; die entstandene Spirale taucht man in Schwefelkohlenstoff. Unter dem Einfluß des entstehenden schwachen elektrischen Stromes wird letzterer zersetzt, der Schwefel verbindet sich mit dem Zinn und der Kohlenstoff setzt sich in Krystallen am Boden des Gefäßes ab. Die langsame Abscheidung des Kohlenstoffs scheint Bedingung für sein Abscheiden im krystallinischen Zustande zu sein. Erwähnt sei, daß **Becquerel** schon 1830 Versuche über Darstellung unlöslicher Verbindungen in krystallinischem Zustande durch schwache elektrische Ströme angestellt hatte. Es waren dies die bis dahin nur im amorphen, pulverigen Zustande darstellbaren Schwefelmetalle: Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Rot-Spiesglanzerz. Die Darstellung von Schwefelsilber (Glaserz) beschrieb B. wie folgt: Man stellt zwei Glasröhren, die an dem einen Ende durch Ton geschlossen sind, mit dem geschlossenen Ende nach unten, in eine Elektrizität erregende Flüssigkeit; die eine Röhre füllt man mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die andere mit Schwefelkaliumlösung; beide Lösungen werden durch einen Silberstreifen verbunden. In der Silberlösung wird der Silberstreifen negativ und überzieht sich mit Silber; in der Kaliumlösung wird er positiv und überzieht sich mit einem Doppelsulphuret aus Schwefelsilber und Schwefelkalium; letzteres wird durch die übergeführte Salpetersäure zersetzt und am Boden der Röhre findet sich in einer schlammigen Masse schön krystallisiertes Schwefelsilber, das dem in der Natur vorkommenden Glaserz ganz gleich ist. Diese Zersetzungen finden jedoch erst nach längerer Zeit statt; je länger die Zeitdauer und je schwächer der elektrische Strom, um so regelmäßiger sind die sich ausscheidenden krystallinischen Verbindungen.

Nach **E. P. 45/1880** soll man krystallisierten Kohlenstoff durch 70stündiges Erhitzen von Kohlensäure oder Oxalsäure mit Eisenpulver in Stahlgefäßen erhalten können. Vgl. **E. P. 804** und **830/1880**: Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Schwefelkohlenstoff oder Erhitzen von Kohlensäure mit Kohlenpulver unter hohem Druck.

Ein eigenartiger Vorschlag zur Herstellung künstlicher Diamanten sei noch erwähnt: Wird ein Strom von Chlor oder Chlorwasserstoffgas durch schmelzendes Roheisen getrieben, so bildet sich bekanntlich Eisenchlorid oder Eisenchlorür, die sich beide verflüchtigen, während der Kohlenstoff, den das Roheisen gebunden enthält, zurückbleibt. In welcher Form, ist allerdings nicht gesagt. **(Dingl. Journ. 189, 180.)**

Philipson will schließlich durch Einwirkung von Magnesium auf flüssige Kohlensäure **(Dingl. Journ. 173, 238), J. B. Hannay** durch Erhitzen von Kohlenwasserstoffen mit Magnesium in Gegenwart einer beständigen Stickstoffverbindung Diamanten erhalten haben. Allerdings zersprangen die Rohre von 12 mm innerer Weite und 36 mm Wandstärke bei 10 Versuchen neunmal. **(Chem. News 41, 106.)**

Die größte Schwierigkeit bei der Herstellung künstlicher Diamanten liegt darin, daß der Schmelzpunkt des Kohlenstoffs mit 4400° höher liegt als sein Siedepunkt mit 3870° und weiter an der mangelnden Kenntnis der sehr hohen Werte von Druck und Temperatur, bei denen Kohlenstoff nicht mehr als Graphit, sondern als Diamant fest wird. Solange diese Fragen nicht gelöst sind, und solange nicht Apparate zur Verfügung stehen, die diese hohen Temperaturen und Drucke aushalten, bleiben alle bezüglichen Versuche ein unsicheres Tasten. **(A. Eppler, Jahrb. f. Mineral. 1919, 25.)**

510. Synthetische Tonerde-(Magnesia-)edelsteine. Türkis und -ersatz.

Die synthetischen Edelsteine. Ihre Geschichte, Herstellung und Eigenschaften. Nach J. Boyer: La synthèse des pierres précieuses. Deutsch von H. Großmann und H. Neuburger. Berlin 1910.

Über die Fabrikation imitierter Edelsteine aus Glasflüssen siehe **O. W. Parkert, Sprechsaal 1908, 201.** Vgl. **[501].**

Die Herstellung verschiedener künstlicher Edelsteine (Smaragde, Saphire, farbige Spinelle) aus Flintglas beschreibt **Feil** im **Chem. Zentr.-Bl. 1870, 68.**

Über künstliche Edelsteine, und zwar besonders über die Herstellung der synthetischen Rubine siehe das Referat nach einem Vortrag von **M. Bauer** in **Techn. Rundsch. 1909, 614.**

Über die technische Verwertung synthetischer Edelsteine berichtet **W. Bergs, Prometheus 26, 488.**

Die künstliche Darstellun gdes Korunds bildete für **Deville** und **Caron** den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Edelsteine und künstlichen Mineralien. Um den Korund auf künstliche Weise darzustellen, wird in einem gut verschlossenen Tiegel aus Kohle Fluoraluminium mit in einer Kapsel aus Kohle befindlicher Borsäure eine Stunde lang der Weißglühhitze ausge-

setzt; die Dämpfe von Fluoraluminium und der Borsäure zersetzen sich in der hohen Temperatur in flüchtiges Fluorbor und feuerbeständigen Korund. Rubine und Saphire lassen sich auf ähnliche Weise künstlich darstellen, nur wird dem Fluoraluminium mehr oder weniger Fluorchrom hinzugesetzt, um die rote bezw. blaue Färbung zu erzielen. **(Dingl. Journ. 148, 372.)**

Über künstliche Darstellung von farblosen Tonerdekrystallen siehe **Gaudin, Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1383.**

Krystallinische, zu Schleif- und Polierzwecken dienende Tonerdemassen, die in reinkrystallinischer Form vor allem als Edelsteine Verwendung finden sollen, erhält man durch Glühen von Aluminiumchlorid-Holzkohlenbriketts im Kohlensäurestrom während 50—500 Stunden. Um gefärbte Krystalle zu erhalten, setzt man der Aluminiumchloridlösung während des Eindampfens des Brikettbreies Metalloxyde verschiedener Art, z. B. Chromoxydsalzlösung, zu. **(D. R. P. 69 030.)**

Zur Herstellung von Gegenständen aus geschmolzenem Aluminiumoxyd formt man ein Gemisch von Kohle und Aluminium ohne Bindemittel und erhitzt bis zur Umwandlung des Metalles in sein Oxyd. Um farbige geschmolzene oder krystallisierte Tonerdegegenstände, also auch künstliche Edelsteine zu erhalten, führt man in das Kohlen-Aluminiumgemisch passende Metalle oder Metallverbindungen ein. **(D. R. P. 323 523.)**

Die ursprünglich durch Zusammenschmelzen kleiner Rubinsplitter erhaltenen größeren Steine enthielten zahlreiche mikroskopische kugelige Hohlräume, während die natürlichen Steine mit federförmigen Drusen erfüllt sind, so daß man beide Gattungen leicht unterscheiden konnte. Heute gelingt die Erzeugung völlig homogener Stücke, doch ist es nötig, die Schmelze in dem an Kohlenstoff und Wasserstoff reichen Teil der Flamme auszuführen, der nicht heiß genug ist, um die Masse zum Schäumen zu bringen, ferner muß man die Masse in von unten nach oben übereinandergelagerten Schichten anwachsen lassen, und schließlich ist es nötig die Oberfläche des Produktes möglichst zu begrenzen, um die Zahl der Sprünge des auf einer ganz kleinen Fläche ruhenden Steines zu vermindern. **(A. Colin, Rev. chim. p. et appl. 1909, 391.)**

Man erhält so wirklichen künstlichen Rubin von klarster Durchsichtigkeit und durch Änderung der Mengen des färbenden Chromoxydes in jeder der geschützten Naturfarben des Edelsteines vom Taubenblutrot bis zum zartesten Rosa. Ohne Chrom resultieren farblose wasserhelle Tropfen, sog. weiße Saphire, andere Farbenzusätze ergeben den gelben Korund und den synthetischen Alexandrit, dessen Farbwechsel (bei Tage hellgrün, bei Lampenlicht violett) dem Kunstprodukt ebenfalls eigen ist. Größere Bedeutung als diese Nebenprodukte besitzen die synthetischen Saphire, die man jedoch erst seit kurzer Zeit als wirklich den Natursteinen völlig gleichwertige Produkte schaffen kann, da die ursprüngliche Methode ‚geschmolzene Tonerde mit Kobaltoxyd zu färben, und verschiedene Variationen stets zu einem glasig amorphen aber nicht krystallinischen Produkte führten. **(M. Bauer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1874.)**

Über die Herstellung krystallisierter Tonerde im elektrischen Ofen und einige Nebenprodukte dieses Schmelzprozesses von saphir- oder rubinartiger Beschaffenheit siehe **W. H. Gintl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1173.**

Ein Verfahren zur Herstellung von Schleifmitteln oder künstlichen Edelsteinen durch Reduktion von geschmolzenem Aluminiumoxyd im elektrischen Strom und folgende langsame Abkühlung dadurch, daß das Schmelzgefäß einen Vakuummantel erhält, ist in **D. R. P. 268 930** beschrieben.

Zur Herstellung künstlicher Rubine schmilzt man in passendem Verhältnis gemischte wasserfreie Tonerde und Chromsesquioxyd im elektrischen Lichtbogen, der in einem besonderen, in der Schrift beschriebenen Ofen erzeugt wird, so lange, daß die geschmolzene Tonerde und das gebildete Tonerdechromit verdampfen. Es bilden sich so große rhomboedrische Rubinkrystalle neben einem Produkt, das nach der Abkühlung eine schwammige krystallisierte Masse darstellt, deren Höhlungen mit blätterigen roten oder violetten Krystallen ausgefüllt sind. Ersetzt man das Gemenge der Ausgangsmaterialien durch eine Mischung von wasserfreier Tonerde und kaustischer Magnesia, so erhält man in gleicher Weise Rubinspinelle. **(D. R. P. 93 308.)**

Zur Darstellung fehlerfreier, künstlicher oder synthetischer Edelsteine versetzt man den als Träger für den geschmolzenen Tropfen dienenden Stift in drehende Bewegung, um seine Längsachse in der Weise, daß die Knallgasflamme, die Längsachse des Tropfens und die Drehungsachse des Stiftes in eine Gerade zusammenfällt. Die drehende Bewegung wird auch nach Entfernung der Heizquelle bis zum Erkalten des Tropfens fortgesetzt. Man erhält so gasbläschenfreie, klare Edelsteintropfen, die keine beim Schleifen farbige Streifen ergebende Wachstumsringe zeigen, nicht zum Zerspringen neigen und optisch in der Weise orientiert sind, daß die optische Achse entweder mit der Rotationsachse parallel oder senkrecht zu ihr läuft, was für den Schleifer besonderen Wert hat. **(D. R. P. 284 258.)**

Der sog. synthetische Smaragd ist in den meisten Fällen nur durch Chrom grüngefärbtes Glas oder es sind sog. Doubletten, bestehend aus zwei Teilen geschliffenen Glases, Bergkrystalles oder Aquamarins mit einem zwischengelegten, dünnen, smaragdgrün gefärbten Glas- oder Gelatineplättchen, das dem ganzen Stein, von oben gesehen, auch in gefaßtem Zustande die grüne Färbung verleiht. 1909 war die synthetische Gewinnung des Smaragdes ebensowenig gelungen wie jene des häufigen hellgrünen Berylls, des Aquamarins. **(M. Bauer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2177.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung synthetischer Edelsteine oder anderer Gebilde aus hochschmelzendem Material sind in **D. R. P. 332 390** beschrieben.

Zur Synthese des **Spinells** löst man Magnesium- und Aluminiumoxyd in Natriummetaborat und erhitzt das Gemenge bis zu einer Temperatur von etwa 900°. (**Guertler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 898.**)

Zur Herstellung von künstlichem **Türkis** schlägt man nach einem nicht näher bekannten, jedoch durch einige Versuche wohl leicht feststellbarem Verfahren, in wässeriger Lösung, bei Gegenwart von Kupfersalz **Aluminiumhydrophosphat** nieder und preßt den erhaltenen lockeren Niederschlag unter starkem Druck. Diese Imitationen lassen sich vom echten Türkis nur durch ihr Verhalten beim Glühen unterscheiden. (**M. Bauer, Angew. Chem. 1909, 2177.**)

Zur Herstellung von künstlichem **Türkis** legt man Knochen oder Elfenbein nach **C. Puscher, Kunst u. Gew. 1883, 187** in eine konzentrierte Lösung von Kupferoxydammoniak und spült mit Wasser ab.

Zum Färben von **Türkisen** und anderen Edelsteinen bleicht man die Steine nach **D. R. P. 62 443** zunächst in einer wässerigen Lösung von Weinsteinsäure und Kupfer- oder Eisenvitriol und färbt sie dann in Alkohol durch allmählichen Zusatz von wässerigen Teerfarbstofflösungen.

Über Herstellung von künstlichen **Schmucksteinen** durch Glühen von geformtem, mit Salpetersäure befeuchtetem, evtl. gefärbtem Zinkoxyd und Härten des Glühproduktes in einer konzentrierten, neutralen Chlorzinklösung vom spez. Gewicht 2 siehe **D. R. P. 15 212.**

511. Tonerdesilicatschleifmittel. Schmirgel. Künstlicher Korund.

Deutschl. Schmirgel 1/2 1917 E.: 75 072; A.: 21 666 dz.

Haenig, A., Der Schmirgel und seine Industrie. — Wahlburg, V., Die Schleif-, Polier- und Putzmittel. 3. Aufl. Wien und Leipzig 1913.

Über Herstellung der für die Schmirgelindustrie nötigen, aus mehreren Stücken gefertigten **Kapseln** oder geteilten oder ungeteilten Platten, auf denen die Schmirgelscheiben, durch Sandschichten voneinander getrennt, gebrannt werden, siehe **Tonind.-Ztg. 39, 597, 604 u. 624.** Man erzeugt die Körper aus stark bindendem, sandfreiem Ton, der zur Verringerung der Schwindung und Erhöhung der Festigkeit einen Zusatz von Kaolin, keinesfalls aber, wegen des Treibens in der Hitze, Quarz als Magerungsmittel erhalten soll. Die aus derartiger Schamottemasse hergestellten, gegen Durchbiegen, Verziehen und Werfen beständigen Platten oder Kapseln sollen bei richtiger Arbeitweise in größeren Dimensionen 20—25, in kleineren Ausmaßen die doppelte Zahl der Brände aushalten.

Bestimmte Bauxitsorten zeigen ihrer Zusammensetzung nach große Ähnlichkeit mit dem natürlichen Schmirgel und können dann durch bloßes starkes Glühen allein oder mit 2—10% Eisenoxyd in ein künstliches Schmirgelmaterial übergeführt werden. Naturprodukte, die 11,6 (4,5)% Kieselsäure, 60,2 (76,3)% Tonerde, 4,8 (5,4)% Eisenoxyd (evtl. neben wenig Kalk) und Wasser und Kohlensäure enthielten, waren zu diesem Zweck gut geeignet, **Gibbit** (nahezu reine Tonerde) und **Wocheinit** (kalk-, magnesia- und kieselsäurehaltige Tonerde) gaben bei bloßem Glühen ohne Eisenoxydzusatz schon ein gutes Schleifpräparat. (**D. R. P. 10 582.**)

Zur Umwandlung des natürlichen Schmirgels in **Korund** erhitzt man das Rohmaterial mit einer seinem Eisenoxydgehalt entsprechenden Menge Kohle im Lichtbogen eines elektrischen Wechselstromes (Gleichstrom würde auch chemische Wirkungen ausüben) und erhält so völlig wasserfreies, geschmolzenes Korundmaterial neben dem gesamten Eisen, das in metallischen Klumpen zusammengeschmolzen leicht abtrennbar ist. Die nähere Beschreibung des Verfahrens und die Konstruktion des Ofens finden sich in der Schrift. (**D. R. P. 85 021.**)

Zur Herstellung von künstlichem, geschmolzenem oder gesintertem **Korund** für **Schleifzwecke** bringt man ein Gemenge von Aluminium mit Chromoxyd, Borsäure oder einer anderen Sauerstoffverbindung durch örtliche Zündung zur Reaktion, wobei unter Abscheidung des an den Sauerstoff gebundenen Metalles die Bildung von geschmolzenem Aluminiumoxyd erfolgt. (Thermitreaktion **[439]**.) (**D. R. P. 97 408.**)

Durch besonders hohe Schleiffähigkeit zeichnet sich die als **β-Modifikation** bekannte krystallinische Tonerde aus, die man durch Krystallisierenlassen einer von Kieselsäure und Titansäure freien, im elektrischen Ofen geschmolzenen Tonerde, der man geringe Mengen Alkaliverbindungen zusetzt, erhält. (**Norw. P. 31 699.**)

Zur Herstellung von Schmirgel erhitzt man Bauxit mit Kohle und Kochsalz zunächst auf 700—800° und setzt dann Salzsäure zu. Die Temperatur steigt dadurch, besonders bei geeigneter Zugregulierung auf 1700—1800°. Man hält dann diese Temperatur bis zur eintretenden Krystallisation und gewinnt so unter Entziehung des Siliciumgehaltes bis auf etwa 81% einen dem Naxosschmirgel in Zusammensetzung und Eigenschaften zumindest gleichwertigen **Kunstschmirgel**. Das Verfahren hat überdies den Vorteil, daß man mit seiner Hilfe auch den billigen Bauxit verarbeiten kann, der 20—25% Eisenoxyd enthält. (**D. R. P. 270 655.**) Nach dem Zusatzpatent verwendet man bei der Herstellung von **Schmirgel** aus **Bauxit** statt oder neben der Salzsäure Flußsäure, Schwefelsäure, Borsäure oder Natriumbisulfat, wobei letzteres dann anzuwenden wäre, wenn keine schädlichen Abgase entstehen sollen. Bei Anwendung von Flußsäure erhält man einen Schmirgel, der dem mit Salzsäure gebildeten an Härte und Dichte überlegen ist. (**D. R. P. 271 480.**)

Ein feuerfestes **Schleifmaterial**, das als **Corindit** gehandelt wird, erhält man aus südfranzösischem Bauxit, der 59—60% Tonerde und je nach der Farbe 5—22% Eisenoxyd enthält,

durch Erhitzen mit Kohle im Kupolofen unter Einblasen von Luft. Es bildet sich zunächst Aluminiumcarbid, das im Luftstrom schmelzend wieder in Tonerde übergeht, die nach dem Abkühlen einen geschmolzenen, von Aluminiumoxydkrystallen durchsetzten Block bildet. Das erhaltene Material zeigt dann einen Gehalt von etwa 69% Tonerde und 5 bzw. 23% Eisenoxyd, was sich daraus erklärt, daß das vorhandene Oxyd in den Oxydulzustand übergegangen ist und mit dem Aluminiumoxyd Spinell ($Al_2O_3 \cdot FeO$) bildet. Die feingemahlene, erst bei 1950° allmählich schmelzende Masse wird mit Kaolin oder Ton als Bindemittel gemischt, geformt und gebrannt und stellt so, wenn man von dem eisenarmen Bauxit ausgeht, die feuerfeste Steinmasse dar, während der rote, eisenreiche Bauxit ebenfalls geschmolzen ein Schleifmittel ergibt, das den Naxosschmirgel an Wirksamkeit übertreffen soll. **(A. Bigot, Zentralbl. 1919, II, 163.)**

Zur Herstellung eines borhaltigen Schleifmittels erzeugt man aus einer Beschickung von 15 Tl. Quarzsand, 40 Tl. Koks, 5 Tl. Aluminiumoxyd, 20 Tl. Calciumborat, 5 Tl. Borsäure und 15 Tl. Kochsalz, also einem Gemenge, das die Erreichung hoher Temperaturen gestattet, jedoch nicht bis zur Zersetzungstemperatur erhitzt werden darf, ein inniges Gemenge von Borcarbid und Korund, das sich durch große Härte, Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien und Feuerfestigkeit bis zu 2500° auszeichnet. **(D. R. P. 152 501.)**

Zur Herstellung eines Schleifmittels, das neben Tonerde noch 1—15% Eisenoxyd enthält, jedoch frei von Silicium- und Titanoxyden ist, setzt man geschmolzener Tonerde oder schmelzendem Bauxit ein flüchtiges Metall oder eine Alkaliverbindung zu, die sich während des Erstarrens der Mischung im Dampfzustand befinden. **(Norw. P. 32 368—370.)**

Zur Herstellung eines Schleifmittels verschmilzt man 17 Tl. Diaspor (Aluminiumoxydhydrat), 3 Tl. Koks und 2 Tl. Eisen im elektrischen Ofen und kühlt langsam ab. **(Norw. P. 31 322.)**

Ein Schleifmittel erhält man ferner nach **Norw. P. 31 321** als krystallinisches Produkt durch Verschmelzen von Tonerde und Zirkonerde.

Über Schleifstein, Schleifmittel usw. s. **[675 ff]**, vgl. **[77]**.

512. Schiefer, Kunstschiefer (Tafeln, Griffel, Steine, Platten.) — Bolus.

Von den verschiedenen Schieferarten wie Glimmer-, Quarz-, Ton-, Kalk-, Hornblendeschiefer usw. eignen sich die reinen Tonschiefer am besten zur Fabrikation von Dachschiefer. Ein gutes Material läßt sich leicht in dünnere, größere Platten spalten, darf sich jedoch nicht leicht mit dem Fingernagel ritzen lassen. In Wasser getaucht saugt ein guter Schiefer innerhalb 24 Stunden nur bis einige Millimeter oberhalb der Wasserfläche, während poröses, minderwertiges Material erheblich mehr Wasser aufnimmt.

Zur chemischen Prüfung des Schiefers wird eine zu Pulver zerstoßene Probe mit Salzsäure übergossen; starkes Aufbrausen zeigt einen schlechten, kalkhaltigen Schiefer an. Zur Verwitterungsprobe wird ein Glaszylinder zu ein Drittel mit einer gesättigten, aber nicht gänzlich konzentrierten Lösung schwefliger Säure gefüllt, in dem darüber befindlichen Luftraum wird ein Stück Schiefer frei schwebend aufgehängt, das Gefäß mit einem Kork gut verschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Schlechter Schiefer beginnt (infolge seines Gehalts an Pyrit und kohlensaurem Kalk) oft schon nach Stunden zu verwittern, während guter Schiefer mindestens 4—6 Wochen der Einwirkung der schwefligen Säure widersteht. **(Baumat.-Markt 13, 882.)**

Über die Verwendung von Schiefermehl in der Farbenindustrie zur Herstellung von Spachtelkitt und grauen Farben, die in der Papier- und Streichholzfabrikation in großen Mengen benutzt werden und seine Eigenschaft mit Leinölfirnis, Öl- und Spritlacken, besonders unter Zusatz von Bleioxyd, hart aufzutrocknen, siehe **Farbenztg. 18, 470.**

Schieferabfälle werden ferner nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 495** als Ersatz für Kreide und Schwerspat in Anstrichfarben, als Kautschukfüllmittel für keramische Zwecke und als Boden- und Straßenbelagmaterial verwandt.

Eine Patentzusammenstellung von **Schall** über Herstellung von Schreibtafeln aus Kunstschiefer oder durch Kunstschieferanstrich findet sich in Kunststoffe **1919, 311.**

Zur Herstellung von Schreibtafeln aus Magnesiazement preßt man eine Masse aus 66% gebranntem Magnesitpulver, 33% Quarz oder Marmor und Magnesiumchloridlösung oder Salzsäure unter hohem Druck zwischen Hartgummiplatten in Tafelform, bedeckt die erhaltenen Tafeln in gummierte Leinwand gehüllt mit einem Brei aus Magnesit und Magnesiumchloridlösung und reibt die Platten nach Entfernung der überschüssigen Massen mit Leinen ab. Sie werden schließlich in gummierter Leinwand gehüllt unter Beschwerung der Erhärtung überlassen. **(D. R. P. 17 735.)**

Nach **Pharm. Zentrh. 1867, Nr. 13** überstreicht man eine mit kochendem, etwas Gips und Sägemehl enthaltendem Asphalt behandelte Papptafel mit einem kochenden Brei aus Asphaltteer, 2 Tl. Gips (gemahlen) oder Zement, 2 Tl. an der Luft zerfallenem Kalk, 1 Tl. feingesiebter Asche, 2 Tl. feinem weißen Sand, 1 Tl. Sägespäne und 0,25 Tl. Tuchscherflocken, walzt die Platten im halbtrockenen Zustande, überstreicht mit heißem Teer und übersiebt mit gepulvertem Zement. Der so dargestellte Schiefer ist völlig feuersicher und wetterfest. Siehe auch **Bd. II [183]**.

Über Herstellung künstlicher Steine aus Schieferpulver und Kalkhydrat mit Wasserglaslösung siehe **D. R. P. 57 758.**

Kunststeine aus Schiefer werden nach **D. R. P. 144 284** durch Pressen eines Gemenges von Kieselschieferpulver mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure und Härten der Formstücke mit Wasserdampf erhalten.

Zur Herstellung von Platten aus Schieferabfällen verwendet man nach **D. R. P. 158 364** als Bindemittel eine Mischung von Harzseife, Wasserglas und etwas Kaolin. Man mischt z. B. das Gemenge von Schiefer und 5—8% Kreide mit einer verkochten Lösung von (Vol.-Tl.) 3 Ätznatron, 16 Kolophonium und 30 Wasser, setzt weiter eine Mischung von 1 Kaolinerde und 30 Wasserglas mit 10 Wasser zu, preßt unter einem Druck von 15—40 kg 1 qcm, trocknet die Platten einige Tage an der Luft und dann bis zu drei Tagen bei 60—100°, glasiert die Formlinge und brennt sie bei 800—1000°.

Zur Herstellung von Kunstschiefer verrührt man Faserstoffe mit den Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten der Erdalkalien unter Zusatz von Kieselflußsäure mit viel Wasser zu einer rahmartigen Flüssigkeit. Es bilden sich unter Wärmeentwicklung Erdalkalisilicofluoride, die wieder überschüssiges Alkali ausscheiden und sich in gallertartige Kieselsäure verwandeln, die die spätere Festigkeit der Steine bedingt. **(D. R. P. 179 009.)**

Künstlicher Schiefer wird nach **D. R. P. 182 283** hergestellt aus einem Brei von gemahlenem Zement, 20—25% Braunstein und Wasser.

Zur Herstellung künstlicher Schulgriffel preßt man nach **Sprechsaal 1911, 807** ein inniges Gemisch von 96 Tl. Ton, 3 Tl. Speckstein und 1 Tl. Graphit mit Wasser oder einem wäßrigen Klebemittel aus entsprechenden Öffnungen und brennt die auf die Länge zugeschnittenen Stäbchen in einem Muffelofen. Griffelstifte aus natürlichem Schiefer oder aus Schieferpulver sind jedoch billiger.

Zur Herstellung künstlicher Schieferplatten verarbeitet man außer Zement und Asbest Pflanzenfasern, die durch Vorbehandlung mit Alkalien, ähnlich wie es der Zement später tun würde, teilweise gelöst und teilweise zum Schrumpfen gebracht sind. Man soll so zwei Drittel der Asbestmenge sparen können. **(D. R. P. 295 268.)**

Siehe auch die Herstellung von Asbestschiefer nach **D. R. P. 330 007.** Vgl. **[659]** u. **Bd. II [539].**

Künstliche Schieferplatten erhält man auch aus Lignocellulose oder anderen Holzfaserstoffen, deren Fasern noch bündelweise zusammenhängen. **(D. R. P. 323 080.)**

Der weiße Bolus, ein eisenfreies Tonerdesilicat mit etwa 40% SiO_2 und 20—25% Al_2O_3, ist ein schwach fettglänzendes Mineral von hellgrauer bis gelblichweißer Färbung, hat durchschnittlich ein spez. Gewicht von 2,2—2,5 und die Härte 1—2. Er muß zur Erzielung einer einheitlichen Färbung und zur Entfernung der natürlichen Verunreinigungen fast immer sorgfältig geschlämmt werden. Gut aufbereiteter Bolus zerfällt in Wasser leicht und läßt sich als Teig in jedem Verhältnis mit Wasser mischen, streichfertig aufgetragen soll er nach dem Austrocknen ohne Bindemittel fest auf der Unterlage haften. Weißer Bolus wird in der Tapeten- und Papierfabrikation, in der Spielwarenindustrie und zum Polieren von Glas, Metallen und Stein gebraucht. Ferner dient er als Kittbestandteil zur Anfertigung von Formen für Metallguß, Gefäße usw. Auch bei der Herstellung von Gold- und Silberpapier, in der Wachstuch- und Linoleumfabrikation wird er vielfach verwendet. Zur Bereitung von Poliment (Goldgrund) eignen sich nur ganz bestimmte, besonders plastische und sorgfältig geschlämmte weiße Bolusarten. **(Farbenztg. 1916, 86.)** Vgl. die gefärbten Bolusarten im Abschnitt Mineralfarben.

513. Glimmer. Literatur, Allgemeines, Zerkleinerung, Enthärtung.

Deutschl. Glimmer 1/2 1914 E.: 5566; A.: 912 dz.

Remmelsberg, Über die chemische Natur der Glimmer. Sitzungs-Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1889.

Über die Glimmerindustrie siehe **Remmelsberg, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1903, 685.**

Glimmerarten sind Doppelsilicate von basisch metakieselsaurer Tonerde mit metakieselsaurem Kalium oder Natrium im Gemenge mit Magnesia, Eisenoxydul, Lithium, Fluor oder Kalk, die dem betreffenden Glimmer dann den Namen geben. Zur technischen Verwendung gelangen vor allem Eisenglimmer als Rostschutzfarben, die besseren Kali- und Magnesiaglimmer als Ersatz für Bronzefarben, besonders in der Spielwaren- und Christbaumgegenständeindustrie, und die feinsten Sorten mit irisierendem Farbenschimmer für Intarsienarbeiten in Einrichtungsgegenständen. Weiter finden die Glimmerarten auch technische Verwendung, die auf der Unschmelzbarkeit des Materials beruht, und ferner in der Kunststeinindustrie und zur Herstellung von Fassadenputz. **(Farbe u. Lack 1919, 11.)**

Über Glimmer und seine Verwendbarkeit in den verschiedensten Industrien als Wärme- und Elektrizitätsisolator, ebenso in der Lack- und Anstrichtechnik, siehe auch **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 144.**

Die Spaltung des Glimmers ist in **Dingl. Journ. 1851, I, 237** beschrieben, woselbst auch auf die Möglichkeit hingewiesen ist, auf Glimmerblättern mittels der Radiernadel Radierungen zu erzeugen, die Kupferradierungen an Reinheit und Zartheit des Tones bei weitem übertreffen.

Nach dem **Kanad. P. 74 949/1901** wird der Glimmer durch Erhitzen und folgendes sofortiges Eintauchen in Wasser zerteilt. Die Stücke passieren, während sie noch von der Flüssigkeit durchdrungen sind, Walzen.

Ein Verfahren zur Herstellung von Glimmerplättchen oder Schuppen aus Glimmerplatten oder -stücken, die von zu geringer Größe oder Güte sind, um daraus Material für elektrische u. dgl. Zwecke herstellen zu können, ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Glimmerstücke einer Biegung unterwirft, um dieselben aufzulockern und darauf einem Luftstrom aussetzt, derart, daß die aufgelockerten Glimmerstückchen mehr oder weniger in einzelne Blättchen aufgelöst werden, worauf dieselben durch Luftstrom in einen Raum geführt werden, in dem sich die verschiedenen Plättchen nach ihrem Gewicht ordnen. **(D. R. P. 142 138.)**

Zum Zerkleinern nichtlöslicher Mineralien, z. B. von Glimmer, mischt man das Mineral mit scharfkantigen Krystallen, z. B. mit Kochsalz, mahlt und entfernt das Salz nach genügender Zerkleinerung durch Wasser. **(D. R. P. 151 216.)**

In Amerika wird der Glimmer nach drei verschiedenen Methoden zerkleinert: 1. Durch einen Erhitzungs-Zerfallprozeß; 2. durch Zerkleinern zwischen Mühlsteinen und 3. durch Backen bei großer Hitze und Pulverisieren mittels eines Dampfgebläses. Die letzte Methode scheint noch nicht genügend durcherprobt zu sein. Sie soll ein weicheres, silberglänzenderes Produkt ergeben. Wahrscheinlich wird hierbei der Glimmer bis zu einem gewissen Grade hydratisiert. Die in Amerika gebräuchlichste Litte-Apparatur ist die folgende: Ein metallener Zylinder, der mit gewelltem Gußeisen ausgekleidet ist, enthält eine drehbare Achse, an der mehrere metallene Stampfen (beaters) befestigt sind. Diese Achse rotiert mit außerordentlicher Schnelligkeit, durchschnittlich macht sie 2000—3000 Umdrehungen in der Minute. Der Glimmer wird seitlich oder vorn in den Zylinder eingeführt und fällt, wenn er genügend fein ist, durch ein Sieb am Boden des Zylinders heraus, oder wird durch ein Gebläse, das so reguliert ist, daß es nur bestimmt große Flocken wegnimmt, gesichtet. Diese Flocken werden in einem Sammelbehälter aufgefangen, aus dem die mitgeführte Luft entweichen kann. Beim Mahlen ist einige Vorsicht zu beobachten, da das Glimmermaterial sehr voluminös wird, wodurch die Zylinder gefährdet werden.

Zum Feinmahlen von Glimmer behandelt man ihn nach 3—4stündigem Erhitzen auf Weißglut in nach dem Erkalten undurchsichtigem Zustande 30 Minuten mit Dampf und mahlt ihn dann zu einem äußerst feinen silberglänzenden Staub. **(D. R. P. 168 020.)**

Nach **E. P. 12 570/1908** wird der Glimmer mit einer nicht schmierenden Flüssigkeit (vorzugsweise einer Lösung von Alaun) in einer Mühle vom gewöhnlichen Typ gemahlen.

Wenn eine Glimmerplatte einige Zeit in einem Muffelofen bis zur Rotglut erhitzt wird, verliert sie viel von ihrer Biegsamkeit und zeigt bei reflektiertem Licht eine mattweiße Silberfarbe, bei durchgehendem Licht erscheint sie mit grauen Flecken bedeckt. Die Fleckenbildung tritt nicht auf, wenn 2—3 solcher Platten übereinandergelegt werden, die Platten werden dann völlig undurchsichtig. **(Elsners chem.-techn. Mitt. 1868, 117.)**

Um Glimmer zu enthärten packt man die Platten schichtenweise durch Bleche getrennt in metallene Kasten, so daß beim Erhitzen ein schneller Wärmeausgleich der Kastenfüllung bewirkt wird, und kühlt das Material dann möglichst schnell ab. **(D. R. P. 216 404.)**

Nach **E. P. 8780/1910** behandelt man Glimmer, um ihn zu erweichen, mit einer Lösung von Magnesiumsulfat, worauf der Glimmer geknetet werden kann. Es können auch (nach anderer Vorschrift bzw. ähnlichen Patenten) schwach alkalische oder saure bzw. Kochsalzlösungen angewandt werden. Neuerdings verwendet man kaum mehr Chemikalien, sondern, „hydratisiert", den Glimmer mit Wasserdampf. (S. o.)

Über die Wirkung des Alkalis auf Glimmer siehe **Friedel, Ber. 23, 453.**

514. Glimmer-(isolier-)platten, Kunstglimmer, Glimmerbrokat.

Zur Herstellung eines elektrischen Isoliermaterials vereinigt man durch Behandlung mit Säure oder auf mechanischem Wege aufgerauhte Glimmerplättchen durch Vermischen mit gemahlenem Schellack oder Anteigen mit gelöstem Schellack unter hohem Preßdruck zu einer Masse, die, ohne abzublättern oder sich zu spalten, dauernde Isolierfähigkeit behält. **(D. R. P. 158 666.)** Diese Tafeln sind als Mikanit im Handel, die Glimmerabfälle sind als „micanitpowder" bekannt. Vgl. **Farbe u. Lack 1912, 246.**

Zur Herstellung von Preßglimmerplatten läßt man Saugluft auf das auf einem endlosen Drahtsieb zugeführte Glimmermaterial in der Weise einwirken, daß die Plättchen angesaugt und beim Weitergehen auf eine Unterlage gedrückt werden, wobei sie in einem der Papiererzeugung ähnlichen, jedoch trockenen Vorgang verfilzen. **(D. R. P. 225 802.)**

Zur Anwendung in elektrischen Schmelzöfen oder Carbidöfen eignet sich ein feuerfester, gleichzeitig elektrisch isolierender Glimmerstein, den man in der Weise herstellt, daß man fein zerteilten Glimmer evtl. unter Zusatz von Quarz mit nur soviel Ton oder einem ähnlichen Bindemittel mischt, daß noch eine zusammenhängende, formbare Masse entsteht, die man dann bis zum Schmelzen des Glimmers erhitzt. **(D. R. P. 285 482.)**

Zur Herstellung einer schmiegsamen, gegen Hitze, Dampfdruck, Nässe und Verbrennung widerstandsfähigen Dichtungsplatte bettet man eine vielfach durchicchte Glimmerplatte zwischen zwei zusammenzugautschende, mit Glimmer und Graphit vermlsohte Zellstoffaußenschichten. **(D. R. P. 310 898.)**

Zur Herstellung feuerbeständiger Glimmerplatten mahlt man Glimmerabfälle mit Kieselsäurehydrat und so viel Alkali und Calciumoxyd, als zur Bindung der Kieselsäure nötig ist, formt das Gemisch und erhitzt die Platten bis zum Schmelzen des Silicates. **(D. R. P. 349 849.)**

Zur Herstellung künstlichen Glimmers wird nach **A. P. 885 934** ein Gemenge von 45,5 Tl. Seesand, 12 Tl. Bauxit und 30,5 Tl. gebrannter Magnesia im elektrischen Induktionsofen geschmolzen und in die geschmolzene Masse 14 Tl. 90proz. Ätzkali eingetragen. Die Masse soll in feuchter Atmosphäre langsam erkalten. Bei Verwendung von Siliciumelektroden nimmt man ein Gemenge von 46,5 Tl. Seesand, 40 Tl. Bauxit, 16,5 Tl. Ätzkali. Die Spannung beträgt etwa 30—60 Volt bei einer Stromstärke von 1500—3000 Amp.

In **F. P. 446 840** wird empfohlen, als Ersatz für Glimmer zu Isolierzwecken die alkoholische Lösung des Zeins (Eiweißsubstanz des Maises) zu verwenden.

Nach **D. R. P. 153 955** erhält eine künstliche Wärmeisolierungsmasse aus Glimmer und kieselsaurem Natron einen Zusatz von essigsaurem Bleioxyd, um die Masse zu verhindern, Feuchtigkeit anzuziehen.

Als Ersatz für Glimmer kann gepulverter Bleiglanz Verzierungszwecken dienen. Durch längeres Erhitzen in einer Pfanne bilden sich auch auf diesem Material durch die Interferenz dünner Bleisulfatschichten Regenbogenfarben. **(D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 18.)**

Über Herstellung von Isolierteilen mit Metallfassung aus Glimmerblättern, Talk u. dgl. siehe **D. R. P. 267 189.**

Die Beschreibung der Herstellung weiterer Isoliermassen aus anorganischen Stoffen findet sich z. B. in **D. R. P. 55 919, 61 120, 122 296, 137 040, 166 222**; vgl. **Bd. II** [542].

Um aus Glimmer, z. B. indischem Tafelglimmer, feinsten Silberstaub herzustellen, wird derselbe in einem dichtverschlossenen, feuerfesten Raum, z. B. in einem zur Weißglut gebrachten eisernen Zylinder, so weit erhitzt, daß er nach dem Erkalten undurchsichtig erscheint. Der gebrannte, ausgekühlte Glimmer wird geschnitten oder zerkleinert und in einem verschlossenen Gefäß einer Dämpfung unterzogen. Diese Dämpfung erfolgt entweder durch Übergießen mit heißem Wasser oder direkt durch heiße Dämpfe. Die Dämpfung soll mindestens $^1/_2$ Stunde dauern. Der so durchweichte Glimmer wird herausgenommen, getrocknet und in einem Mörser oder Kollergang zu silberglänzendem Staub zermahlen. **(D. R. P. 168 020.)**

Nach Angaben von **C. O. Čech** wird der Glimmer in Pochwerken zerkleinert, gemahlen, mit Salzsäure ausgekocht, durch Auswaschen mit Wasser von der anhaftenden Säure befreit und durch Sieben in mehrere Sorten gesichtet. Er beschreibt dann weiter die Vorzüge dieser keine gesundheitsschädlichen Bestandteile enthaltenden Glimmerbrokate, die im Gegensatz zu den Metallbronzen gegen Schwefelwasserstoff beständig sind und auch in ungefärbtem Zustande die Metallbrokate an leuchtender Eigenfärbung übertreffen.

Zur Herstellung des als Ersatz für Fischschuppen dienenden Perlmuttins verfährt man nach **O. Parkert** in folgender Weise: Die Glimmerschieferstücke werden zusammen mit glattpolierten Stahlkugeln in einem, um ein Holzrad gelegten, mit verschließbarem Einfüllschlitz versehenen derben Zwillichsack bis zum gewünschten Feinheitsgrad dadurch zerkleinert, daß man den schlauchförmig genähten Sack von etwa 4 m Umfang mittels einer das Holzrad bewegenden Transmission umlaufen läßt. Das erhaltene Pulver wird dann evtl. in Reibvorrichtungen weiter zerrieben und gelangt in eine ständig rotierende Kugelbrandmuffel, in der sich das Material bei Rotglut in einen metallisch schillernden Silberstaub verwandelt. Wichtig ist es die Temperatur durch Vorversuche festzustellen und weiterhin genau zu überwachen, da sonst bei Überhitzung ein weißes, unbrauchbares Pulver entsteht. Den so erhaltenen Silberstaub kann man mit Zinnsalzdämpfen hervorragend schön irisieren. Am besten verfährt man zur Erzielung mehrfarbiger Effekte in der Weise, daß man die glasartigen Glimmerplättchen schon vor der Zerkleinerung in dem Zwillichsack teilweise irisiert und das hierauf gebrannte Pulver mit ungefärbtem Glimmerpulver vermischt. Man kann die Glimmerplatten auch im ganzen nach Vorbehandlung mit Schwefelsäure wie Glas versilbern und das silberlüstrierte zerkleinerte Material zu Verzierungsarbeiten benutzen.

Eine Beschreibung der Herstellung von Kunstfischsilber mit Glimmer als Ausgangsmaterial bringt ferner **O. Schwarzbach** in **Glasind. 1918, 169.**

Zum Färben der Glimmerbrokate kann man in erster Linie Teerfarbstoffe verwenden, so z. B. für rote Töne Safranin G extra, OB extra O, Diamantfuchsin Ia, für andere Töne Methylviolett BB 720, 3 BO, 6 BO, Methylenblau BB, Neumethylenblau N, Solidgrün kryst. O Brillantgrün, kryst. extra; für Gelb Thioflavin T, Auramin O; für Braun Chrysoidin AG, FF, Manchesterbraun GG, EE.

Über Glimmer und Glimmerfabrikate (Brokate) und über das Färben des Glimmers mit Teerfarbstoffen siehe ferner **D. Ind.-Ztg. 1871, 67 u. 404**, bzw. **Dingl. Journ. 200, 224.**

Zum Färben von Glimmer behandelt man das feingemahlene Material nach **D. R. P. 78 781** mit einer Lösung von Eiweiß, das man durch Wasserdampf oder durch Koagulierung mittels Säuren fixiert, oder mit ammoniakalischer Caseinlösung und einer Metallsalzlösung, worauf die so vorbereitete Masse mit Pflanzen- oder Teerfarbstoffen gefärbt wird. Eine derartige für Zwecke der Dekorierung von Tapeten oder Geweben aus Glimmer durch mechanische Zerkleinerung und Färbung des Mahlproduktes erhaltene Masse kommt unter dem Namen „Liquid mica“

in den Handel. Man verrührt z. B. die Suspension von 1 Tl. Glimmer in 8—10 Tl. 70—80° warmem Wasser mit ammoniakalischer Caseinlösung (1—20%) und fügt die entsprechende Farbstofflösung, ferner zur Lackbildung Tonerde- oder Zinnbeize zu. Die relativen Verhältnisse werden durch Probefärbungen ermittelt. Das gefärbte, gut getrocknete Produkt wird mit ca. 20—30% eines glänzenden, in der Farbe übereinstimmenden Metallpulvers vermischt. Als Bindemittel zum Auftragen des Brokatpulvers kann man, je nach dem Verwendungszweck und je nach den Anforderungen, die man hinsichtlich Wasserfestigkeit usw. stellt, statt des Caseins auch Gelatine-, Firnis-, Albumin- oder Kollodiumlösungen verwenden.

Für Leimanstriche dient z. B. eine Abkochung von 4 Tl. Leim und 1 Tl. Glycerin, als Stärkebindemittel 4 Tl. Stärke und 1 Tl. Glycerin, für Ölanstriche oder Spritlacke ein heller Dammar- oder Kopallack oder man bindet das Pulver mit Gelatinelösung oder Eiweiß oder auch mit Nitrocelluloselösung, der man zur besseren Bindung etwas Mastix zusetzt. Es empfiehlt sich ferner den Untergrund entsprechend dem gewünschten Farbton vorzubereiten, so also z. B. für Silberbrokat einen deckenden Bleiweiß-, für Blau einen Ultramaringrund anzulegen usw. **(Sprechsaal 1910, 827.)**

Die Gewinnung und Färbung der bronzeartigen Glimmerbrokate und ihre Verwendung in der Buntpapier-, Siegellack-, Tapetenpapier-, Kunstblumen-, Galanterie-, Spielwarenindustrie usw. ist beschrieben in D. Ind.-Ztg. 1869, 28 und als Referat in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1869, 374. (Vgl. auch **Dingl. Journ. 193, 427.**) Die Brokate dienen zur Verzierung von Metall-, Papp-, Holz-, Glas-, Gips-, Kunststein-, Galanterie- und Spielwaren, für die Fabrikation künstlicher Blumen, Buntpapiere, Tapeten, von Siegellack, Flaschenlack, ferner in der Schreinerei und Malerei namentlich für Theaterdekoration. Als Ersatz der Lyoner Draht- und Glasstaubfabrikate, zur Dekoration von Ansichtskarten, Goldregen, Christbaumschnee und Christbaumwaren; zur Verzierung fertiger Porzellan- und Glasgegenstände, in deren durch nochmaliges Erhitzen erweichte Glasurschicht die Brokate eingesiebt werden; für Blechdosenlacke, Messingwaren, Kunstholzprodukte, besonders aber zum Bedrucken von Baumwolle, Wolle, Seide oder Leder; zum Einpressen in Fußbodenbelagmassen, namentlich Linoleum, in feinstgemahlenem Zustande als Ersatz für Metallbronze in Farbstiften; an Stelle des Goldpuders in Haarpudern für Bühnenzwecke.

515. Asbest.

Deutschl. Asbest $^1/_2$ 1914 E.: 74039; A.: 6926 dz.

Das Ganze der Asbestverarbeitung. Berlin 1909. — Venerand, W., Asbest und Feuerschutz. Wien und Leipzig 1886.

S. a. **J. Sponar, das Mineralgespinst-Asbest. (Kunststoffe 1911, 245, 285, 308.)** Vgl. die Aufsatzfolge in **Gummiztg. 1903, 589ff.**

Über Asbestbauten zur Erzielung absoluter Feuersicherheit siehe Gummiztg. 26, 94.

Beiträge zur Kenntnis der technologischen Eigenschaften von Asbest liefert **F. Bayer** in seiner Dissertation, Dresden 1916.

Weitere Angaben über Asbest und seine Verarbeitung finden sich in **Gummiztg. 31, 123.**

Man unterscheidet den feinfaserigen Serpentinasbest (Chrysotil) von dem säurebeständigen Hornblendeasbest (Amiant), die beide zur Herstellung der Asbestwaren verwendet werden. Die oberitalienischen Hornblendeasbeste sind für Gespinste zu spröde, diese werden ausschließlich aus den canadischen, russischen (Perm) und manchen italienischen Serpentinasbesten erzeugt.

Zur Reinigung von Asbest kann man nach E. P. 16960/11 so verfahren, daß man das Rohmaterial zur Entfernung des Magnesits, der als wesentlicher Verunreinigungsbestandteil auftritt, zuerst im Wasserstoffstrome 20—24 Stunden auf etwa 400° erhitzt und die Masse dann zum Herauslösen der reduzierten Verbindungen mit verdünnter Säure behandelt, worauf man das reine Produkt auswäscht und trocknet.

Zum Reinigen von Asbest benetzt man die rohe Masse nach E. P. 8614/11 mit Öl und bringt sie dann in Wasser oder streut das Asbestmaterial in Wasser, dem man etwas Gasolin zugesetzt hat, worauf die Verunreinigungen untersinken sollen, während der Asbest an die Oberfläche steigt.

Zur Herstellung feuerbeständiger biegsamer Platten aus Asbest allein (vgl. **[659]** taucht man die Asbestmasse in eine zwecks Ausscheidung von Kieselsäure mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure versetzte Natriumsilicatlösung. Oder besser noch man verwendet statt der Säure Natriumbicarbonat, taucht also die Asbestmasse in eine Mischung der Lösungen von Bicarbonaten und Silicaten und vermeidet so die bei der Anwendung von Mineralsäuren eintretende Bildung von Alkalisalzen, die durch ihre Anreicherung bald eine weitere Verwendung der Flüssigkeit verhindern. Das Bicarbonat verhindert auch nicht die Mitverarbeitung von Kreide, Magnesia oder anderen, das Produkt verbilligenden Zusätzen mit der Asbestmasse. **(D. R. P. 103866.)**

Zur Bereitung des Asbestes für Goochtiegel erwärmt man die Fasern mehrere Stunden mit Königswasser, wäscht gut aus, suspendiert den Asbest in Wasser, leitet einen kräftigen Luftstrom durch die Suspension und saugt sie durch einen Buchnertrichter. Eine derartige 0,2%ige Aufschlämmung feinster Asbestfasern verhält sich wie eine Lösung, der man nach einfachem Umschütteln mit der Pipette stets dieselbe Menge Asbest entnehmen kann. **(P. A. Kober, Ref. in Angew. Chem. 1909, 1688.)**

Asbest für sich allein versponnen liefert nur grobe Garne, da die Faser ungekräuselt und sehr glatt ist und somit eine starke Verdrehuug erfordert. Die Herstellung feiner Garne durch gemeinsames Verspinnen von Asbest- mit Baumwollfasern ist in **Monatsschr. f. Text. Ind. 1919, 108,** beschrieben.

Zur Herstellung eines Mischgarnes aus Asbest und Textilfasern vereinigt man eine auf der Papiermaschine erzeugte reine Asbestbahn mit Tragflächen aus Flor- oder Stoffbahnen, zerlegt das Ganze in Streifen, spinnt diese und glüht das Garn oder Gewebe vor der schließlichen Nachdrehung der Garne aus. Die aus brennbarem Material bestehenden Tragflächen werden vorher durch Tränkung mit Chemikalien schwer entflammbar gemacht. Das erhaltene Produkt eignet sich für Asbestmatratzen, Einlegesohlen, Kabelisolierung, Dampfrohrisolierung, Kochkistenauskleidung, Papiermaschinentrockenfilze, Heizerhandschuhe, Kochtopfhandgriffe usw. **(D. R. P. 317 028.)**

Asbestic gewinnt man aus den für Verspinnungszwecke nicht geeigneten Asbestfaserabfällen, die auch im Serpentin massenhaft vorkommen und aus dem Serpentin selbst durch Vermahlen mit geringen Mengen Kalk. Das Material dient zum Bewurf von Wänden oder auch eisernen Bauteilen, da es widerstandsfähig gegen Gase und Säuren ist. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 776.)**

Die Christbaumwatte besteht aus zerfasertem Asbest, den man durch Eintauchen in eine Suspension von Glimmer in Gummi arabicum-Lösung mit einer glitzernden Oberfläche versieht. **(Techn. Rundsch. 1908, 195.)**

Zum Wasserdichtmachen von Asbestfasern werden in einem Holzgefäß $2^1/_2$ l Wasser, mit $^1/_5$ kg Glycerin und $^1/_4$ kg kleingeschnittener Gelatine, die zuvor in $^1/_2$ l Wasser geweicht wurde, gemischt. Durch dieses Bad zieht man die Asbestfasern und behandelt sie mit Formaldehyd nach. — Fertige Asbestkleider oder Asbestpapier macht man mittels eines Aufstriches aus $^1/_3$ l klarem, kalkfreiem Wasser, 180 g Glycerin, 200 g Gelatine, 10 g Talkum wasserdicht, und zieht sie alsdann durch ein Bad aus 10—12 l Wasser und $1^1/_3$ kg Formaldehyd. So behandelte Asbestkleider, Verbandstoffe usw. sind gegen Wasser und Wasserdampf widerstandsfähig. **(Gummiztg. 30, 1106.)**

Um aus Asbest hergestellte Mäntel, Tücher, Tropenhelme usw. grau zu färben stellt man eine Mischung aus $^1/_4$ l heißem Wasser, 2 g wasserlöslichem Anilinschwarz, 1 g wasserlöslichem Anilinmoosgrün und 7 g Borax her, läßt sie 20 Minuten abstehen, rührt dann tüchtig um und bürstet die Farbe strichweise auf die zu färbenden Gegenstände auf. **(Gummiztg. 30, 1106.)**

Zum Aufkitten von Asbest auf Gußeisen oder emaillierte Eisenbleche eignet sich nach **Techn. Rundsch. 1907, 181 u. 1909, 166** in erster Linie ein Kitt, den man aus Asbestpulver und konzentriertem Wasserglas erhält, doch muß das Eisen zur Erhöhung der Haltbarkeit des Kittes vorher mit Säure abgebeizt und mit einem verdünnten Kaliwasserglas-Grundanstrich versehen werden. Dieser Kitt, oder auch eine Klebmasse aus Wasserglas und Kaolin, der auf die warmen Klebstellen aufgestrichen wird, ist völlig hitzebeständig.

Die gewöhnlichen Asbestklebemittel wie z. B. reines Wasserglas oder Gips und Leimlösung versagen, wenn die Leimstelle den elektrischen Strom nicht leiten soll. In diesem Falle verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1909, 107** zweckmäßig eine starke, zähflüssige Lösung aus bestem Parakautschuk in Benzin.

Über die Herstellung von Asbest- und Asbestzementplatten s. **[659]** u. **Bd. II [539].**

516. Talkum, Speckstein, Meerschaum.

Die Statistik der Talkumerzeugung in U.-S.-Amerika 1919—1920 bringt **Chem.-Ztg. 1922, 192.**

Das natürliche Rohprodukt für die Talkumgewinnung ist der Talkschiefer, der aus Schuppen oder Blättern des Magnesiumsilicates mit eingelagerten Quarz-, Glimmer- und Magnetitkrystallen besteht. Diese Verunreinigungen werden bei der Raffination entfernt. Ein zu Puderzwecken dienendes Talkum soll von folgender, durchschnittlicher Zusammensetzung möglichst wenig abweichen: Glühverlust 6,06%, darunter Kohlensäure 0,99%, Kieselsäure 59,75%, Tonerde 1%, Eisenoxyd 0,4%, Magnesia 32,67%.

Im Verlag des Verbandes der Talkuminteressenten in Österreich-Ungarn Wien III/3 ist eine Broschüre erschienen, die auf 163 Seiten die zahlreichen Anwendungsgebiete des Talkums erörtert. Die Zusammenstellung ist eine zum Teil wörtliche Abschrift aus der ersten Auflage des vorliegenden Werkes, mit wenigen Hinzufügungen eigener Arbeit, die sich auf den Ersatz der Stärkemehle, des Asbestpulvers und des Chinaclay durch Talkum bezieht.

Über die Verwendungsmöglichkeiten von Talkum und Speckstein in der Technik siehe **H. Kolden, Prometheus 30, 65.** Vgl. **Th. Nieszytka-Norman, Kunststoffe 1913, 431.**

Über die Verwendung von Talkum und Speckstein schreibt ferner **R. B. Ladoo** in **Chem. Met. Eng. 1920, 235.**

Vorschriften zur Herstellung von Kunstmassen, für Modellier- und Isolierzwecke, Kautschukersatz und Füllmassen für Fahrradschläuche unter Verwendung von Talkum bringt **R. Scherer** in **Erf. u. Erf. 46, 251.**

Die Talkgewinnung und seine Verwendung für die Bleistiftfabrikation, für Gasbrenner, in der Papier-, Kautschuk- und Farbenindustrie, vor allem aber als Talkpulver, dessen Verbrauch etwa 25% der ganzen Produktion beträgt, berichtet **F. R. Hewitt** in **Bull. Am. Min. Eng. 1916, 1371.**

In dichter Form bildet das Silicat $(SiO_4)_3Mg_3H_2$ den Steatit oder Speckstein (Bildstein, Agalmatolith, in knolligen Aggregaten den ähnlich zusammengesetzten Meerschaum $Mg_2H_3Si_3O_{10}$. Der wichtigste Fundort dieses bergmännisch aus Tonlagern gewonnenen Minerales ist Eski-Schehr in Kleinasien, auch Spanien, Mähren, Krim, Euböa, Frankreich, ferner in Deutschland (Bayern) kommen als Gewinnungsorte in Betracht. Die Hauptproduzentin Deutschlands ist die Bergina A.-G., München.

Über die Meerschaumlager in Neumexiko und die Gewinnung des 60% Kieselsäure, 10% Magnesiumoxyd, 9% Tonerde, 20% Wasser und Spuren von Kalk enthaltenden Produktes, das dem aus Europa und Kleinasien stammenden ebenbürtig ist, siehe **F. V. Bush,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 582.**

Mit dem Namen „Gabbromasse" wurde ein im Gegensatz zum Speckstein in halbtrockenem Zustande wie Holz bearbeitbares inniges Gemenge von 10 Tl. Specksteinpulver, 5 Tl. Töpferlehm und 1 Tl. Natron bezeichnet. Das Gemisch wurde mehrere Tage gemahlen, geformt, im Ofen getrocknet, abgedreht oder auf andere Weise bearbeitet und schließlich gebrannt. **(Dingl. Journ. 198, 459.)**

Zur Herstellung von für die keramische Industrie, sowie als Füllmittel für Anstrichmassen, Zemente und Farben geeignetem Magnesiumsilicat verschmilzt man eine Mischung von Magnesia und Kieselsäure (Magnesit und Quarz) innerhalb der Grenzen 70 : 30% und umgekehrt, ohne jeden weiteren Zusatz im elektrischen Ofen und zieht das wasserflüssige Schmelzgut, ein Analogon des Wasserglases, aus dem Ofen ab. Das Material ist hart wie Quarz, schmilzt hoch, ist sehr beständig gegen chemische Einflüsse und zeigt große mechanische Festigkeit. **(D. R. P. 189 320.)** Nach dem Zusatzpatent führt man die Schmelze auf geschmolzenem Eisen durch, das die Entziehung der Kieselsäure durch Reduktion vermittelt. **(D. R. P. 194 949.)**

Zur gleichzeitigen Trennung und Entwässerung verschiedener Stoffe bewirkt man fraktionierte Ablagerung der festen Bestandteile auf den Elektroden bzw. vorgeschalteten Zwischenwänden, beseitigt die Fraktionen mechanisch und trennt sie so von den in der Flüssigkeit verbleibenden nicht wandernden Substanzen. **(D. R. P. 181 841.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man bei dem Verfahren zur gleichzeitigen Trennung und Entwässerung pflanzlicher, tierischer oder mineralischer Stoffe mittels Elektroosmose zur Beschleunigung des Vorganges solchen Stoffen, die nach der Kathode wandern, saure, den gegen die Anode sich bewegenden Elektrolyte basischer Natur zu. **(D. R. P. 233 281.)** Um die so auf elektroosmotischem Wege erhaltenen, und in Fraktionen zerlegten Magnesiasilicate (Speckstein oder Steatit), bei denen Schmelz- und Sinterungspunkt zusammenfallen, ohne fremde Bindemittel formen und zu feuerfesten Gegenständen brennen zu können, sinterbrennt man die aus diesen kolloidalen Massen bereiteten Körper bei einer unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur. Die Gegenstände behalten dann bei richtiger Fraktionierung des Ausgangsmateriales, die man durch Wahl der Absetzdauer der Suspension unter Zusatz mehr oder minder aktiver Elektrolyte erreicht, ihre Form und zugleich die charakteristischen Eigenschaften des Ausgangsstoffes. **(D. R. P. 292 334.)**

517. Meerschaumverarbeitung und -ersatz.

Raufer, G., Die Meerschaum- und Bernsteinfabrik. Wien und Leipzig 1876.

In **Leipz. Drechsl.-Ztg. 1911, 82 u. 102** wird über den Meerschaum und seine Verarbeitung berichtet.

Nach **Ö. P. 46 379** wird Meerschaum, um ihn zu härten und zugleich zu bleichen, mehrere Male mit farblosem Firnis überstrichen und dann nach dem Trocknen 12—24 Stunden auf 100° erhitzt.

Der rohe Meerschaum raucht sich nicht an, wie häufig angenommen wird, sondern die bekannten tiefbraunen Färbungen die innerhalb der Meerschaummasse durch Imprägnierung mit Tabakdestillationsprodukten erzeugt werden entstehen nur auf einem präparierten Kopf. Diese Präparation erfolgt nach **Techn. Rundsch. 1908, 571** durch Auskochen des Meerschaumkopfes in gesalzenem Nierenfett, worauf man nach dem Erkalten den überschüssigen Talg abschabt und den Kopf zuerst mit feuchtem Schachtelhalm und dann mit Bimsstein oder Kreide poliert. Man behandelt dann nochmals mit warmem Talg, taucht das Stück schließlich in ein heißes Gemenge von Wachs, Walrat und Gips und poliert abermals. Eine künstliche Braunfärbung des Meerschaumkopfes kann man dadurch hervorrufen, daß man den Kopf mit Zuckerlösung tränkt und ihn durch innen eingelegte glühende Kohlen so stark erhitzt, daß der Zucker innerhalb des Materials caramelisiert, oder man kann einen Meerschaumkopf auch mit einer Tinktur aus Anacardien **Bd. III [189]** dunkelbraun bis schwarz beizen.

Um echten oder unechten Meerschaumpfeifenköpfen das Ansehen braun angerauchter zu geben, bestreicht man sie am Halse und hinteren Ende mit einer Auflösung von Eisenvitriol, und kocht die gelblichen Stücke in mit Drachenblut oder Gummigutti gefärbtem geschmolzenem Talg oder Wachs. Die Köpfe dürfen jedoch an den Stellen, die beim Rauchen heiß werden, nicht mit der Eisenvitriollösung bestrichen werden, weil diese Stellen beim späteren Rauchen eine nicht gewünschte bläuliche Färbung annehmen würden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 829.)**

Über Meerschaumersatzprodukte siehe **O. Parkert, Kunststoffe 1917, 227.**

Zur Herstellung von Meerschaumersatzprodukten werden die bei der Meerschaumverarbeitung abfallenden Späne fein zermahlen und mit einem Bindemittel wie Alaun, Wasserglas usw. zu einer

feuchten Masse verknetet, aus der man die Waren formt. Die getrockneten Gegenstände werden dann mit Talg behandelt, poliert, getrocknet und schließlich in geschmolzenem Wachs gesotten.

Eine dem Meerschaum gleichende und wie dieses bearbeitbare Masse soll man nach folgendem eigenartigen Verfahren erhalten: Man behandelt gesunde, geschälte, ganze Kartoffeln 24—36 Stunden mit 8% Schwefelsäure enthaltendem Wasser, entfernt die Säure und wäscht sie durch sechsstündiges Einhängen in erneuertes Wasser so lange aus, bis blaues Lackmuspapier in der Mitte einer durchschnittenen Kartoffel nicht mehr gerötet wird. Die so präparierten Kartoffeln werden nun zwischen starken Gipsplatten, die noch mit Gewicht beschwert sind, getrocknet. Diese Masse ist dichter als Meerschaum, zur Benutzung für Tabakpfeifen zwar nicht, wohl aber zu Schnitzarbeiten verwendbar. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 277.)**

Oder: Kohlensaure Magnesia, nicht in Pulverform, sondern in leichten lockeren Stücken, wie solche im Handel vorkommt, wird in kleine prismatische Stücke zerschnitten, und einige Tage in eine heiße Lösung von kieselsaurem Kali oder Natron eingelegt und getrocknet. Dieselbe Operation wird mehrmals mit frischer heißer Wasserglaslösung wiederholt, worauf man die so behandelten Stücke mehrere Monate lang der Luft aussetzt. Das sich hierbei bildende kohlensaure Kali fließt an feuchten Tagen aus; nach 6—7 Monaten sind die Stücke vollständig hart, von blendend weißer Farbe, besitzen eine ähnliche Leichtigkeit wie der echte Meerschaum und lassen sich gerade wie dieser verarbeiten. Dieses Verfahren soll bessere Resultate liefern als das zeitlich früher von **Wagenmann** mitgeteilte (s. u.). **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 77.)**

Der sog. Wiener Meerschaum wurde nach **Dingl. Journ. 179, 167** durch Eingießen eines 10 Minuten mit Wasser verkochten Gemenges von 100 Gewichtsteilen 35grädigem Wasserglas und 60 Gewichtsteilen Meerschaumabfall oder weißer reiner Tonerde in poröse Formen erhalten.

Nach **L. Wagenmann** verknetet man zur Herstellung künstlichen Meerschaumes 6 Tl. gebrannter Magnesia und 1 Tl. Zinkweiß mit der nötigen Menge einer Lösung von Casein in Ammoniak. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1857, 163.)** Vgl. auch das Verfahren von **A. Bertolio** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 77.**

Die Herstellung eines Meerschaumersatzproduktes aus Casein, Wasserglas und gebrannter Magnesia wurde auch von **R. Wagner** mit Berücksichtigung einer noch 20 Jahre zurückliegenden Arbeit von **Braconnot** in **Jahresber. f. chem. Techn. 1856, 877** vorgeschlagen.

Nach **R. Wagner, Dingl. Journ. 140, 301** erhält man eine bildsame, dem Meerschaum ähnliche Masse durch Vermischen von gebrannter Magnesia mit Infusorienerde und Anteigen des Gemenges mit Kalilauge; diese Masse wird durch längeres Lagern wesentlich besser und bildsamer. Eine ähnlich zusammengesetzte Masse besteht aus kohlensaurer Magnesia, etwas gebrannter Magnesia, Kalkbrei (aus gebranntem Marmor) und Wasserglaslösung. Nach **L. Wagenmann** kann man die nach dem Sieden dieses künstlichen Meerschaumes mit Wachs erhaltene gelbliche Färbung durch Waschen mit Wasser leicht beseitigen, da es sich nur um eine einmalige Abscheidung leicht löslicher alkalischer Salze handelt.

J. S. Hyatt, der Erfinder des Celluloids, gab auch ein Verfahren an, um aus Meerschaumabfällen mit 5% Nitrocellulose, 3—5% Campher und einer Mischung von 3 Tl. Äther und 1 Tl. Alkohol durch Formen und Erhitzen der Stücke auf 100—120° eine für viele Zwecke verwendbare Kunstmasse herzustellen. **(Chem. Ind. 1879, 95.)**

Zur Herstellung künstlichen Meerschaums mischt man eine Lösung von kieselsaurer Magnesia (erhalten aus Magnesiasulfat), kieselsaurer Tonerde (erhalten aus Alaun) und kieselsaurem Kalk (erhalten aus Calciumchlorid) im Verhältnis 1 : 10 mit Wasser verdünnt mit weißem, mehlartigem, schwefelsaurem Kalk, den man in der Weise herstellt, daß man eine Lösung von 1 Tl. Calciumchlorid in 15 Tl. Wasser bei 15—20° mit einer gleichstarken Natriumsulfatlösung fällt, den ausgepreßten Niederschlag trocknet, im blanken eisernen Kessel entwässert und in dieser feinen Form möglichst trocken aufbewahrt. Man verrührt nun in 15 Tl. 40° warmem Wasser 9 Tl. dieses Calciumsulfatpräparates durch stetiges Hinzufügen kleiner Portionen, mischt in diese Suspension 3,5 Tl. der kieselsauren Magnesia, 1,5 Tl. der kieselsauren Tonerde und 2,5 Tl. des kieselsauren Kalkes innerhalb 10 Minuten hinzu und gießt die dünnbreiige Masse sofort durch ein Messingdrahtnetz auf etwa 10 cm starke, mit Leinwand überdeckte Gipsplatten, die das Wasser aufsaugen. Wenn die Masse genügend getrocknet ist, wird sie zerteilt, getrocknet und kann dann auf der Drehbank bearbeitet, gewachst und poliert werden wie natürlicher Meerschaum. Die Masse wird um so fester, aber auch um so schwerer, je mehr der Silicate man hinzufügt. Die Bereitung des schwefelsauren Kalkes in der angegebenen Weise ist besonders wichtig, da gewöhnlicher schwefelsaurer Kalk im Töpferofen gebrannt, gemahlen und gesiebt weichere Massen bildet, aus denen sich Luftblasen nur schwer entfernen lassen. **(A. v. Löseke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 537.)**

Zur Herstellung meerschaumähnlicher Massen erwärmt man fein gesiebte Acetylcellulose (Cellit L) mit einer Flüssigkeit, die kein oder nur geringes Lösungsvermögen für Acetylcellulose besitzt, unter Druck im geschlossenen Gefäß und erhält so ohne weiteren Zusatz, besonders von Zinkweiß oder Lithopon, undurchsichtige meerschaum- oder elfenbeinartige, mechanisch leicht bearbeitbare Massen, deren Charakter sich durch Zusatz von Bronzen, Glimmer oder anderen indifferenten Substanzen weiter verändern läßt. **(D. R. P. Anm. F. 34 110, Kl. 39 b.)**

Zum Verkleben von Meerschaum mit Silber bedient man sich nach **Techn. Rundsch. 1913, 35** eines warmen Kittes, den man durch Quellen und Lösen von alkalilöslichem Casein in der dreifachen Menge 20—24 gräd. Natronwasserglaslösung bereitet; die Lösung wird bis zur

zähflüssigen Breikonsistenz mit gebrannter Magnesia vermischt, worauf man das Gemenge sofort verwendet, da es rasch erhärtet.

Nach **Kunststoffe 1917, 27** wird zur Herstellung eines Meerschaumkittes Specksteinmehl mit etwas Magnesia versetzt und die Mischung mit gebleichtem Schellack zu einem nicht zu dicken Brei angerührt, den man auf die Bruchflächen aufträgt. Die Bruchstücke werden nun unter Druck mäßig erwärmt, worauf innerhalb ganz kurzer Zeit die innige, feste und dauerhafte Verbindung hergestellt ist. Auch Wasserglas mit feinem Bimsstein- und Specksteinpulver soll ein gutes Bindemittel für Meerschaum ergeben.

Tonwaren.

Massenbearbeitung.

518. Literatur und Allgemeines über Kaolin und Ton. Reinigungsverfahren.

Deutschl. Ton, Lehm $^1/_2$ 1914 E.: 1022287; A.: 1572871 dz.
Deutschl. Kaolin (Chinaclay) $^1/_2$ 1914 E.: 1569521; A.: 218515 dz.
Deutschl. Tonwaren $^1/_2$ 1914 E.: 811712; A.: 3472326 dz.
Deutschl. Schamotte $^1/_2$ 1914 E.: 212943; A.: 206783 dz.
Deutschl. Feldspat $^1/_2$ 1914 E.: 250020; A.: 88539 dz.
Deutschl. Flußspat $^1/_2$ 1914 E.: 102; A.: 107913 dz.

Gmelin, L., Die Elemente der Gefäßbildnerei mit besonderer Berücksichtigung der Keramik. München 1885. — Loeser, C., Handbücher der keramischen Industrie. Halle a. S. 1901. — Rauter, G., Die Industrie der Silicate, künstlichen Bausteine und des Mörtels (Göschen). Leipzig 1904. — Stoermer, M., Fehler bei der Tonwarenfabrikation usw. Freiberg i. S. 1901. — Schamberger, J. W., Die keramische Praxis. Wien 1901. — Christoph, J. R., Der praktische Töpfer. Weimar 1895. — Wipplinger, L., Die Keramik. Wien 1897. — Swoboda, C. B., Grundriß der Tonwarenindustrie. Wien 1895. — Bischof, C., Die feuerfesten Tone. Leipzig 1904. — Bollenbach, H., Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie. Halle a. S. 1910. — Kerl, B., Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie. Bearbeitet von E. Cramer und H. Hecht. Braunschweig 1907. — Granger, A., Die industrielle Keramik. Übersetzt von R. Keller. Berlin 1908. — Rohland, P., Die Tone. Wien und Leipzig 1909. — Rudolph, W., Die Tonwarenerzeugung mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Grundlagen. Bd. 139 der Bibliothek der gesamten Technik. Hannover 1910. — Berdel, E., Einfaches chemisches Praktikum für Keramiker, Glastechniker, Metalltechniker usw. zum Gebrauch an Fachschulen, Gewerbeschulen und zum Selbstunterricht. 6 Teile in 5 Bdn. 2. Aufl. Koburg 1917. — Berge, A., Keramisches Praktikum. Halle a. S. 1914.

Über Herstellung keramischer Arbeitsmassen siehe **W. Pukall, Sprechsaal 1915, 113.**

Über Fortschritte und fortschrittliche Bestrebungen auf dem Gebiete der Tonindustrie siehe **W. Pukall, Ber. d. d. chem. Ges. 1910, 2078, Ref. in Chem.-Ztg. 1910, 610.** Vgl. **Berdel-Höhr,** Moderne Steinzeugtechniken, **Chem.-Ztg. 1910, 694.**

Eine übersichtliche Arbeit über einen Vortrag von **H. Hecht** (Rohstoffe und Erzeugnisse der Tonindustrie) findet sich in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1900, Nr. 47, 48 u. 49.**

Über Fortschritte der Feinkeramik in den Jahren 1911 und 1912 berichtet **H. Bollenbach** in **Chem.-Ztg. 1913, 1129 ff.**

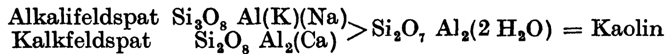
In **Berichte d. D. keram. Ges. 1921, Heft 3** findet sich als Sonderbeilage eine Literaturübersicht über die Publikationen des „Journal of the American Ceramic Society von 1899—1917".

Über die verschiedenen, in den Fachzeitschriften verstreuten Vorschriften und Literaturangaben auf keramischem Gebiet unterrichtet in sehr guter Weise auch das **Keramische Jahrbuch,** das von **G. Keppeler u. M. Simonis** herausgegeben wird und im Verlag der Tonindustrie-Ztg. Berlin erscheint.

Glas ist eine aus dem flüssig gewesenen Zustande erstarrte Lösung von Basen in Kieselsäure. Die Basen wie auch die sonst zugesetzten Stoffe müssen die Eigenschaft haben völlig klar in Lösung zu gehen, im entgegengesetzten Falle oder auch dann, wenn man durch besondere Vorkehrungen Teile des Glasflusses in den krystallisierten Zustand überführt, erhält man trübe, undurchsichtige Gläser. Im Weißton besonders stark deckendes Milchglas resultiert beispielsweise, wenn man den Kieselsäure-Sodafluß im Summenverhältnis von 118 Tl. mit 24 Tl. eines Gemenges von Flußspat und Feldspat (1 : 1,4) verschmilzt, wenn man also den Gehalt der Glasmasse an Tonerde, die auch sonst als Glassatzkomponente auftritt (Kap. **[480]**), stark erhöht. Bei weiterer Erhöhung der Tonerdemenge auf Kosten des Kieselsäuregehaltes, z. B. im Verhältnis 82 Al_2O_3 : 100 SiO_2, gelangt man zu Gemengen, die auch bei den höchsten Temperaturen nicht mehr schmelzen, sondern nur noch sintern und dementsprechend kein Glas, sondern einen undurchsichtigen Stein von hoher Feuerbeständigkeit ergeben. Fügt man jenem Gemenge, das in der Zusammensetzung dem Zettlitzer Kaolin entspricht, noch basische Oxyde bei, z. B. Feldspat, der als Flußmittel wirkt, so erhält man Porzellan.

Porzellan und die Tonwaren allgemein sind demnach an Kieselsäure, Kalk und Alkalien arme, an Tonerde reiche Glassorten.

Das Rohmaterial für die keramische Industrie bildet der Ton, in seiner reinsten Form als Kaolin bezeichnet, ein Umsetzungsprodukt des Feldspates, der unter Mitwirkung reduzierender Substanzen die Gesamtsumme der Alkalien bzw. Erdalkalien und einen Teil der Kieselsäure verliert.



und so in den wichtigsten Bestandteil der Ackerkrume übergeht.

Nach **P. Rohland** wären statt der englischen Sortenbezeichnung: Kaolinit für das krystallisierte Aluminiumhydrosilicat, Kaolin für den von der ursprünglichen Lagerstätte herstammenden, weißbrennenden Ton, Chinaclay, für den geschlämmten Ton und Clayit für die amorphe Tonsubstanz, die klaren deutschen Bezeichnungen zu wählen: Rohkaolin für das Material, wie es aus der Grube kommt, Kaolin oder geschlämmter Kaolin und schließlich Aluminiumsilicat ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$) für die reine Ton- oder Kaolinsubstanz. **(Papierztg. 39, 2658.)**

Der Porzellanton kommt rein, mit nur geringen Mengen Eisen, Alkalien oder Erdalkalien, nicht allzuhäufig in größeren Lagern vor, so in Zettlitz (Böhmen), Yrieix (Limoges), an Orten, die dann auch der Sitz der Porzellanindustrien wurden. Aber auch diese reinen Kaoline, voran der Zettlitzer Normalkaolin mit 99% reiner Tonsubstanz, bestehend aus 46,8% SiO_2 (mit 0,1—0,4 TiO_2), 38,5% Al_2O_3, 1,1% Fe_2O_3, 1,4% Alkali- und Spuren von Erdalkalioxyd nebst 12,9% Wasser, müssen durch Schlämmen veredelt werden, wenn sie zur Erzeugung feinster Porzellane dienen sollen.

Beim Waschen und Reinigen des Tones verwendet man als Waschflüssigkeit eine wässerige Lösung von 0,12% Soda zu, die die Eigenschaft besitzt, 5% der Tonmenge schwebend zu erhalten. **(D. R. P. 323 524.)**

Neuere Tonreinigungsverfahren beruhen auf der Tatsache, daß die reine Tonsubstanz zwischen den Polen eines elektrischen Stromes zur Anode wandern, während die Fremdstoffe der Suspension zur Kathode gehen. Diese Verfahren der elektroosmotischen Trennung der kolloidalen von den nichtkolloidalen, also nichtplastischen Teilchen ist in einer Anzahl Patenten der Graf-Schwerin-Gesellschaft, z. B. **D. R. P. 181 841, 233 281, 253 429, 252 370** u. a. (siehe auch Kap. Torfentwässerung, kolloidale Metalle u. a. beschrieben. So gibt man z. B. nach einem speziell für Aufarbeitung von fettem Hundsrücker Ton bestimmten Verfahren den mehr oder minder elektrisch indifferenten Stoffen, die elektroosmotisch entwässert werden sollen, zunächst Gelegenheit, kolloidale Körper von ausgesprochen elektropositivem oder elektronegativem Charakter (Huminsäure, Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd) zu adsorbieren und erreicht so, daß sich die wandernden Teilchen fest an den Pol ansetzen, nicht wasserreich bleiben und demzufolge auch nicht wieder abfallen. **(D. R. P. 241 177.)**

Nach **Bleininger** wirkt bei dieser Tonreinigung in dem z. B. schwach alkalischen Elektrolyten der elektrische Strom rein mechanisch und begünstigt nur die Ablagerung der suspendierten Tonteilchen auf der positiven Elektrode, so daß sich der ganze Vorgang als Ersatz der Filterpressenarbeit darstellt. **(Sprechsaal 1917, 227.)**

Man erreicht mit dem elektroosmotischen Tonreinigungsverfahren eine Herabminderung des Tonwassergehaltes auf 17—18%, während in der Filterpresse im besten Falle ein Ton mit 40% Wasser resultiert. Solcher durch Reinheit, Sinterungsfähigkeit, Feuerfestigkeit, Bildsamkeit, Standfestigkeit und Ausgiebigkeit besonders ausgezeichneter elektroosmotisch aufbereiteter Ton ist als Osmoton im Handel. Über die Herstellung des Produktes berichtet **H. Hirsch** in **Keram. Rundsch. 1921, 541.**

Zur Reinigung von Ton- und Kaolinschlämmen zwecks Gewinnung hochadsorptionsfähiger sandfreier Tonsubstanz unterwirft man jene dem in **D. R. P. 258 152 [III. 628]** beschriebenen Verfahren der Abwasserreinigung mittels mit Säure behandeltem, vorher unter Luftabschluß geglühtem Ton oder Bauxit. **(D. R. P. 291 834.)** Vgl. **D. R. P. 273 607**: Anwendung desselben Verfahrens auf Abfallfette, Schlempe u. dgl.

Zum Entwässern flüssiger keramischer Massen bedient man sich eines Filtertuches, das zur äußeren Pergamentisierung und Glättung mit Zinkchlorid oder Zinkfluorid imprägniert wird. Von diesen Filterflächen lassen sich die keramischen Massen leicht abheben. **(D. R. P. 335 662.)**

Weithin verbreitet finden sich die aus den Kaolinen stammenden, durch die Tätigkeit des Wassers fortgeschwemmten und mit anderen Gesteinen abgelagerten, der Schwere nach in verschiedene Korngrößen gesichteten plastischen Tone, die mechanische Gemenge von Tonerde- und Kieselsäurehydraten mit dem Tonerdesilicat des Kaolins darstellen. Sie bilden je nach der Reinheit das Ausgangsmaterial für Töpferwaren und Ziegelsteine, in den besten Sorten für Steinzeug und Steingut. Im keramischen Sinne sind alle Materialien plastisch, die die den Tonen charakteristische Eigenschaft besitzen, zerkleinert und mit gleichen oder größeren Gewichtsmengen Wasser in Suspension gebracht, die Kohäsion des Wasser meßbar zu erhöhen. Den Magerungsmitteln geht diese Eigenschaft ab. **(M. Simonis, Sprechsaal 1905, 1625.)**

Die meisten für keramische Zwecke verwendbaren Tone enthalten außer den anorganischen auch organische humose Beimengungen.

Über die wesentlichen Eigenschaften der Tone und den Einfluß der Humussäuren **auf ihre** Konsistenz berichtet **B. Keppeler** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 526.**

Die Gegenwart von Bitumen im Ton kann man leicht dadurch feststellen, daß man das getrocknete Tonmehl in etwa 2 cm hoher Schicht unter Umrühren auf Rotglut erhitzt, wobei das Bitumen sichtbar verbrennt. Diese Feststellung ist nötig, da solche Tone bei schnell gesteigerter Hitze rissig werden und weiter die Temperatur sich so weit steigern kann, daß wegen der unvollständigen Verbrennung im Innern des Ziegels die Eisenoxydverbindungen reduziert und der Schmelzpunkt bis zum Schmelzen der Ziegelmasse herabgesetzt wird. Man mischt solche Tone mit Sand, Ziegelmehl, Sandstein oder anderen feuerbeständigen Magerungsmitteln, arbeitet möglichst weich an der Presse und erhält so poröse Massen, aus denen die Gase entweichen können. (**R. Clauß, Tonind.-Ztg. 1907, 1776.**)

Zur Verbesserung von Porzellanerden, besonders zur Entfernung des in ihnen enthaltenen Eisens und der humusartigen Stoffe behandelt man die Erde bei etwa 55° mit Oxalsäure bzw. nach dem Zusatzpatent mit schwefliger Säure oder ihren Verbindungen in Mengen, die, je nach der Menge der zu entfärbenden Materie, durch Vorversuche bestimmt werden und im allgemeinen sehr gering sind. Auch die gewöhnliche als Töpferton vorkommende Porzellanerde läßt sich auf diese Weise entfärben, wenn sie nicht zu viel in Glimmer eingeschlossene Farbstoffe enthält. (**D. R. P. 240 103** und **40 104.**)

Zur Enteisenung von Ton oder Kaolin versetzt man 100 kg kieselsaure Tonerde nach D. R. P. 245 164 mit einer Lösung von 200 g hydroschwefligsaurem Natron und 200 g 66 gräd. Schwefelsäure in 200 l Wasser und erzielt so nach etwa $^1/_2$ Stunde ein völlig eisenfreies Material, von dem die sehr verdünnte Eisenvitriollösung abgezogen wird.

Zum Waschen und Reinigen von Ton setzt man ihm Soda oder Bicarbonat oder einen anderen, die Schwebedauer der Teilchen vergrößernden Stoff zu. (**D. R. P. 323 524.**) Man wäscht den Kaolin z. B. mit Wasser, das einen bestimmten geringen Betrag von Soda oder ein Gemisch von Natronlauge und Wasserglas enthält (**Technol. Papers, Bur. of Standards, Washington 1915, S. 51**), wodurch sich die körnigen Verunreinigungen besser absetzen und die Schrumpfung beim Trocknen verringert, jene beim Brennen allerdings vergrößert wird. Außer dem Kaolin eignen sich auch alle anderen Tone zu dieser Behandlung, wenn sie nicht Eisen in Form feinverteilten Eisenoxyds enthalten. (**A. P. Bleininger,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 272.**) Man leitet den gleichmäßig viscosen Schlamm durch lange Tröge, neutralisiert gleichzeitig genau mittels Schwefelsäure, läßt 24 Stunden absetzen und preßt ab, worauf die Tonkuchen mit Dampf getrocknet werden. (**J. E. Sproat,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 378.**)

519. Bildsamkeit von Tonen und Erdalkaliverbindungen. Gußton.

Krystalloide Stoffe, aber auch der reinste Kaolin werden, wenn man sie noch so fein vermahlt, nie plastisch und bildsam, diese Eigenschaft kommt nur der kolloidalen Tonsubstanz zu und bringt sie in Ähnlichkeitsbeziehungen zum Getreidemehl (Brotteigbereitung) und zu den quellbaren Kolloiden von Art der Stärke oder des Leimes.

Die Bildsamkeit der Tone ist eine Funktion des gelatinösen Zustandes des Materials und durch die Anwesenheit organischer oder der Gele der Kieselsäure, Tonerde, des Silicates oder Eisenoxydes bedingt. Menge, Größe, Form und Art der Gele beeinflussen neben der Bildsamkeit auch die Treibkraft und Schrumpfung der Tone. (**N. B. Davis,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 411.**)

Nach J. Stewart, Referat in **Sprechsaal 1912, 701 beruht die Plastizität von Ton auf der Anwesenheit einer oder mehrerer organischer Aluminiumverbindungen. Mit dieser Tatsache steht im Zusammenhang, daß reinster Ton (Kaolin) mager, also nicht plastisch ist, während die plastischen fetten Tone, deren Plastizität durch ihre Verwitterung noch erhöht, durch Brennen jedoch vernichtet wird, stets unrein sind.**

Ausführlicher äußert sich **P. Rohland** über die Kolloidnatur der Tone und die sich auf Grund dieser Eigenschaft ergebenden Anwendungsgebiete in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1851.**

Jene krystalloiden Körper heben im Gegenteil die Bildsamkeit der Tone auf, sie wirken als Magerungsmittel, die man den Tonmassen zusetzt, um die allzuhohe, in enger Beziehung zur Bildsamkeit stehende Schwindung der geformten Gegenstände beim Trocknen an der Luft oder beim Brennen zu verhindern. Anderseits läßt sich die Plastizität der Tone durch Zusatz gewisser Stoffe, durch Kneten oder durch den Faulprozeß erhöhen, durch Brennen geht sie unwiederbringlich verloren.

Praktisch verfährt man bei der Kaolinverarbeitung durch Faulung in der Weise, daß man den Kaolin schlämmt und innig mit geglühtem, dann abgeschrecktem, schließlich gekollertem Quarz und Feldspat mischt und den nassen Teig in Filterpressen unter hohem Druck (10 Atm.) von dem größten Teil des Wassers befreit. Die geknetete geschlagene Paste läßt man nun längere Zeit, chinesische Glasurmassen oft mehrere Jahre lagern, um so gewisse chemische Umsetzungen auszulösen, deren Wesen noch unbekannt ist, die aber notwendig sind, um der Masse die nötige Geschmeidigkeit zu verleihen.

Zu den plastischen Substanzen, die ähnlich wie Ton sich bei einem die Fließgrenze nicht übersteigenden Wassergehalt zu Drähten ausrollen bzw. formen lassen, gehört das frischgefällte Bariumsulfat. Dieses Material bildet in feinst verteiltem Zustande mit 14—22 Tl. Wasser

verrieben und dann auf einer Papierunterlage ausgerollt, genau wie Ton, ein Material, das in feuchtem Zustande festen Zusammenhang zeigt, allerdings getrocknet sich leichter zerdrücken läßt als entsprechend geformte Tondrähte. **A. Atterberg** bzw. **M. C. Schuyten,** der dieselbe Erscheinung an fein pulverisiertem Eisen und auch an gefälltem Calciumsulfat beobachtete, erklären diese Plastizität durch die schuppige Form der kleinsten Teilchen, die eine mikroskopische Körnergröße von 0,0016—0,0002 mm zeigen, ähnlich wie auch in den Tonen das feine Glimmer- bzw. Kaolinitmehl das Plastischwerden der Tone bewirken. Andere Mineralien ohne lamellare Struktur (Quarz, Feldspat, Kalkspat) zeigen auch bei gleich feiner Verteilung keine Plastizität. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 928** bzw. **Chem.-Ztg. 1910, 1357.)**

Diesem Erklärungsversuch tritt in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1957 P. Ehrenberg,** gestützt auf zahlreiche Literaturangaben, entgegen und verweist bezüglich einer eigenen Erklärung zu dem Phänomen der Plastizität des Bariumsulfates auf sein Buch über die Kolloide in Land- und Forstwirtschaft.

Auch Calciumfluorid, das man durch Ausfällung einer stark verdünnten wässerigen Flußsäurelösung mit wässerigem Ätzkalkbrei oder kohlensaurem Kalk als zerfließliche weiche Masse erhält, bildet ebenso wie Bariumsulfat eine plastische Masse, die sich nach dem Absaugen, Trocknen an der Luft, Pulvern und Anteigen mit 20—25% Wasser zu Draht ausrollen läßt. Ein höherer Wassergehalt von etwa 30% bewirkt, daß das Calciumfluoridpulver zerfließt. **(R. Cohn, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1209.)**

Die Bereitung des Gußtones bietet insofern Schwierigkeiten, als die Plastizität des Rohmateriales erhalten bleiben und doch zugleich große Dünnflüssigkeit der Masse erzielt werden muß. Durch die Erkenntnis der Tatsache, daß die in den meisten plastischen Tonen vorhandenen Humussäuren Ursache der Bildsamkeit sind, war auch in Hinblick auf die Emulgierbarkeit der Fettsäuren mittels Alkalis der Weg gegeben. In der Tat werden wenig plastische Tone durch Alkalizusatz bildsamer und umgekehrt stark bildsame Tone durch Säurezusatz gemagert, in ähnlicher Weise wie Fettemulsionen durch Säure ausgeflockt werden.

520. Zusätze zur Erhöhung der Plastizität und Gießfertigkeit.

Die Stoffe, die man den Tonmassen zur Erhöhung der Bildsamkeit und zur Bereitung von Gußton zusetzt, sind demnach entweder humoser (kolloidaler) Art oder es sind Alkalien oder es sind Gemenge beider, je nach der Beschaffenheit des vorliegenden Tones. Die Methoden sind nicht auf Tonsubstanzen allein beschränkt. So verrührt man z. B. zur Überführung unplastischer Stoffe (Quarz, Korund, Speckstein, Magnesit, Magnesia, Zinkoxyd, Glas, Schwefel, Graphit, Metall, gebrannter Ton) ohne Zusatz tonartiger Bindemittel in gießbare Massen, die mit wenig Wasser angeteigten Substanzpulver mit wenig Alkali und gießt den dünnflüssigen Brei in wasseraufsaugende Formen. Ein Zusatz von Huminstoffen oder Kohle, auch von Barium- und Bleisalzlösungen erhöht die Gießbarkeit, während ein Zusatz von Säuren oder anderen Salzen die erhaltenen Massen festigt. **(D. R. P. 224 098.)**

Über die Verflüssigung des Tones durch Alkali siehe auch die umfassende Arbeit von **M. Böttcher in Sprechsaal 1909, 117 ff.** Als wesentlichstes Ergebnis erscheint die Tatsache, daß die Hydroxyde und Carbonate der Alkalien ihre verflüssigende und suspendierende Wirkung nur innerhalb bestimmter geringer Konzentrationen ausüben. Überschreitet man sie, so tritt eine Versteifung der Masse ein, die aber mit der Zeit verschwindet und einer intensiven Rückverflüssigung Platz macht. Im Gegensatz zu den genannten Stoffen gibt Ammoniak in allen Konzentrationen gute Verflüssigung und beständige Suspensionen. Was die Mengenverhältnisse anbetrifft, braucht eine gewisse Tonmenge zur Erreichung der besten Verflüssigung 5—6 mal soviel Carbonat als Hydroxyd, wobei die Natriumverbindungen stärker verflüssigend wirken als die Kaliumverbindungen.

Die stärkste verflüssigende Wirkung übt Lithiumoxydhydrat aus, dann folgen Natrium- und Kaliumhydroxyd; die Laugen der alkalischen Erden eignen sich nicht. Auch die Bestandteile des Gemisches von Ton und Magerungsmitteln sind von Einfluß auf die Zähigkeit des Tones und der unplastischen Materialien in dem Sinne, als Feldspat die Zähigkeit proportional der vorhandenen Tonmenge erniedrigt, und Quarz sie allerdings nur mechanisch dadurch erhöht, daß er die Menge der festen Substanzen gegenüber der Flüssigkeitsmenge vergrößert. **(M. Simonis, Sprechsaal 1906, 1167.)**

Für die einzelnen Tone sind die zur Verflüssigung nötigen Alkalikonzentrationen recht verschieden und charakteristisch. 50 g Löthhainer Ton wird durch 25 ccm $^1/_{20}$n-Natronlauge völlig dünnflüssig, während Glashafenton mit diesen Mengen noch nicht gießbar ist. Auch die Wahl des Alkalis ist von erheblichem Einfluß, da der genannte Ton, der sich mit Natronlauge verflüssigen läßt, durch Zusatz von Calciumoxydhydrat der gleichen Konzentration noch steif bleibt und erst durch Zusatz des gleichen Volumens destillierten Wassers verflüssigt wird. Ebenso kann man die verflüssigende Wirkung der Natronlauge durch Zusatz von 0,1% Gips aufheben, so daß bei Beurteilung der Tone auf den Gehalt an löslichem Kalk besonders Bedacht genommen werden muß. **(F. Förster, Chem. Ind. 1905, 733.)**

Alkali verleiht jedenfalls dem Tonschlicker den Charakter einer einheitlichen, sich nicht entmischenden Flüssigkeit. Allgemein brachte diese Erkenntnis jedoch erst Nutzen, als man erkannte **(Weber-Schwepnitz),** daß in diesem alkalischen Schlicker auch grobkörnige Magermittel sus-

pendiert bleiben, und nun konnte man auch Schamottewaren unter Zusatz solcher alkalisch gestellter Tonerde gießen. Nach dem von **G. Keppeler** und **A. Spangenberg** ausgearbeiteten Verfahren setzt man den nicht oder wenig gießbaren Tonen leicht verflüssigbare Tone zu, die gewisse alkalilösliche Körper enthalten, und kann so, was bisher nicht möglich war, auch Waren aus grobkörniger Masse, z. B. Waschtische und Badewannen oder feuerfeste Erzeugnisse oder Terrakottawaren gießen. Auch aus den magersten Massen vermag man so gleichmäßig dichte und feste Waren zu erzeugen, deren Wandstärke sehr niedrig gehalten werden kann. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1112.)**

Um eine Gußmasse für Tonwaren herzustellen, setzt man den z. B. aus Ton, Kreide und Quarz bestehenden mageren Tonmassen nach D. R. P. 90 697 gemahlenes Glas zu, wodurch die **Masse steifer wird, nur unerheblich schwindet, rasch abbindet und nur eines geringen Wasserzusatzes bedarf.**

Zur Herstellung von gußfähigem Ton unter Zusatz von Alkalilauge, Wasserglas, Melasse oder Seife setzt man der Masse als Magerungsmittel neben dem feinkörnigen Schamottematerial noch gröberes in der Korngröße, bis zu 10 mm, zu, und kann so Stücke bis zu 10 cm Wandstärke herstellen, während aus feinkörnigen keramischen Gießmassen höchstens 1 cm dicke Gefäße erzeugt werden können. **(D. R. P. 158 496.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man der Masse statt der Schamottekörner andere grobkörnige Magerungsmittel, wie z. B. Quarz, Graphit, Schmirgel, Carborund, neben feineren zu und erhält so Gußmassen für starkwandige Gefäße (Glashäfen, Schmelztiegel, Ofenkacheln, Retorten, Formsteine), die nicht reißen und sich im Brande nicht krümmen. **(D. R. P. 159 193.)**

Zur Herstellung gießbarer Massen aus an sich für das Gießverfahren nicht geeignetem Ton oder Kaolin setzt man der Masse Alkalien und Kasselerbraun, Torf oder Braunkohle oder andere humose Substanzen zu. Die Gegenwart von Magerungsmitteln, sogar die Anwesenheit von Korund, stören die Gießbarkeit der Masse nicht. **(D. R. P. 201 987.)**

Ein Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute und des Trockenheitsgrades von Ton- und Kaolinniederschlägen beim Schlämmverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension durch geringe Mengen Natronlauge unter evtl. Zusatz eines kolloidalen Körpers in den Solzustand überführt und den Schlamm so absetzen läßt. **(D. R. P. 305 450.)**

Während der nach dem Anmachen ohne Zusatz verformte Kaolin eine Zugfestigkeit von 0,58 kg/qcm und eine Trockenschwindung von 4,74% zeigt, ergeben Anschlämmungen des Kaolins mit 2% Gerbsäure nach sechs Monaten eine Zugfestigkeit von 1,83 kg/qcm, allerdings auch eine Trockenschwindung von 7,18%. Dieselben Zahlen stellen sich bei Zusatz von Stärke bzw. Dextrin auf 0,78 bzw. 1,50 (Zugfestigkeit) und 5,76 bzw. 7,05% (Trockenschwindung). Besonders genaue Versuche wurden **(D. R. P. 155 513)** mit Tannin (Stroh, Strohextrakt) ausgeführt und es zeigte sich, daß vor allem die Quantität Wasser, die dem Ton zugesetzt werden mußte, um ihn hinlänglich plastisch zu machen, bedeutend verringert werden konnte, und daß demzufolge eine wesentliche Abnahme der Schwindung und eine Erhöhung der Zugfestigkeit erreicht wurde. Zugleich stieg auch die Härte des behandelten Tones wesentlich. Ursprünglich färbt sich das Material nach dem Tanninzusatz, besonders wenn man Catechu verwendet, tintenblau, doch verschwindet die Färbung nach dem Brennen vollständig. Da schon die Ägypter ihren Tonmassen Stroh und Stoppeln zuzusetzen pflegten, nannte **Acheson** diese nach seinen Angaben bereiteten Mischungen ägyptischen Ton. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1218;** vgl. **Tonind.-Ztg. 1904, 641.)**

Zur Erhöhung der Plastizität von Tonen verwendet man nach D. R. P. 201404 Gerbsäure und alkalische Zusätze. Man kann der Masse durch einen Alkaliüberschuß **zunächst eine gewisse Beweglichkeit verleihen, die man nachträglich durch Zusatz von Säuren ganz oder teilweise wieder aufhebt.** Die Formlinge in Gestalt von Briketts oder Kugeln werden getrocknet und unter 600° gebrannt; sie bilden dann leichte, von Gasen gut durchdringbare Körper.

Eine gußfähige keramische Masse erhält man aus durch Erhitzen auf 150—500° vorbehandeltem Ton mit Hilfe zugesetzter alkalischer Kolloidlösung (Humin-, Ulmin-, Kiesel-, Bor-, Fett-, Gerbsäure, Tonerde oder Tannin) in Form eines bald fest werdenden Schlickers, wenn man der Masse zur Erzielung der nötigen Konsistenz noch unveränderten Ton oder Magermittel zusetzt. Beigabe von Carborund, Korund oder Zirkon erhöhen die Feuerfestigkeit. **(D. R. P. 334 185.)**

Um die meist wenig plastischen feldspatreichen Porzellanmassen plastischer zu machen, setzte man ihnen schon in früheren Jahren 4—6% Teer zu. **(Brochi, Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 77.)**

521. Zusätze zur Verminderung der Plastizität. Magerungsmittel.

Die zur Herstellung der geformten oder gegossenen keramischen Gegenstände erforderliche Plastizität der Tone bedingt zugleich den Übelstand des Schwindens der Ware beim Trocknen an der Luft und beim Brennen, d. h. des Schrumpfens der Stücke bis zu einer Größe, die 20% und mehr, je nach der Tonart, betragen kann.

Reiner Kaolin schwindet im Glattbrande um 44,2%, ähnlich wie auch Feldspat, während reiner Quarz sich um 0,45% ausdehnt, so daß also quarzreiche Massen am wenigsten schwinden, worauf bei der Bereitung der Masse Rücksicht zu nehmen ist dadurch, daß man die Gegenstände um diesen Betrag größer formt oder der Masse Magerungsmittel zusetzt. Die unliebsame Eigenschaft des Schwindens der Tone im Brande wurde jedoch auch praktisch verwertet. So paßt man z. B. zur Vereinigung zweier oder mehrerer sich umgebender keramischer Hohlkörper die Teile

derart konisch ineinander, daß infolge der beim Brande eintretenden Erweichung und Schwindung sich die Teile unter der Wirkung der Schwere oder künstlichen Druckes ineinanderschieben und innig verwachsen. **(D. R. P. 158 073.)**

Oder man bereitet die Masse des äußeren Körpers mit stärkerem Schwindungsvermögen als die innere, so daß beim einmaligen Brande eine völlige Vereinigung der beiden Massen eintritt. **(D. R. P. 193 408.)**

Zur Verringerung der Plastizität und damit der Neigung der Tone, im Brande zu schwinden und zu reißen, macht man den zur Verarbeitung gelangenden Ton durch Zumischen von Wasser dickflüssig und erwärmt dann durch Dampf auf Kochhitze, wodurch der gemagerte und gleichmäßig aufgeschlossene Ton seine Trockenempfindlichkeit verliert **(D. R. P. 233 675)**, oder man setzt, was ganz allgemein geschieht, Magerungsmittel zu, wobei allerdings beachtet werden muß, daß die Höhe des Zusatzes nicht die Bildsamkeitsgrenze überschreiten darf, oder daß Stoffe zugesetzt werden, die Krystalloide bilden, da letztere beim Brennen als Ausschlag ausgeschieden würden.

In bezug auf auflockernde, die Porosität des Tones erhöhende Wirkung kommt zuerst der Sand und ihm folgend Schamottemehl. Unter den Flußmitteln besitzt Feldspat trotz seines höheren Schmelzpunktes eine stärkere Flußwirkung als der Bimssteinsand, doch ist letzterer billiger und wird daher für dichte Massen gewöhnlicher gesalzener Ware (Einmachtöpfe, Tintenkrüge) ausschließlich verwendet. Verdichtend wirken übrigens auch Kalksalze ein, wie **W. Scheffler** speziell beim Höhrer Ton feststellte. **(Sprechsaal 1905, 793 u. 837.)**

Um dichte, gegen Reißen widerstandsfähige Tonwaren zu erzeugen, wird dem Ton nach **D. R. P. 198 840** statt der üblichen Magerungsmittel (Schamotte, Quarz, Graphit) sogen. Blättchenschamotte zugesetzt, die man zunächst als dünnes Blatt aus gewalztem, feuchtem Ton herstellt und durch Zerteilen in Blättchenform in die gewünschte Form bringt. Die Blättchen werden gebrannt und dem Ton als Schamotte zugesetzt. Besonders dichte Tonwaren erhält man durch Zusammenpressen der ungebrannten und befeuchteten Tonblättchen.

Über die Herstellung von Magerungsmitteln für Tonwaren aus gewissen Sandarten, die bei den zur Anwendung kommenden Temperaturen noch nicht fritten, und einem Schmelzmittel, dessen Menge eben ausreicht, im gesinterten oder geschmolzenen Zustande die Sandhohlräume auszufüllen, siehe **D. R. P. 242 897.**

Um fettem Ton ohne vorheriges Brennen und folgendes staubfeines Mahlen die Plastizität völlig zu nehmen und ihn in eine schluffartige Masse überzuführen, die hinreichend wasserdurchlässig ist, um in der Filterpresse angesteift werden zu können, vermischt man den Ton mit Stoffen, die durch Wasser zersetzbare Kalksilicate enthalten (Portlandzement), in der Menge von 10—50%, und läßt die Masse bis zur Umwandlung, also Zersetzung des Zementes stehen. **(D. R. P. 279 385.)**

Zur Herstellung von staubfeinem, gebranntem Ton als Magerungsmittel schlämmt man ihn zuerst in Wasser vollkommen auf, mischt ihn dann reichlich mit verbrennlichen Stoffen und erhält so auch aus Tonen, die stark mit Sand verunreinigt sind, ein Material, das gebrannt einen sehr mürben Kern liefert und dessen einzelne Teilchen nur locker aneinanderhaften, trotzdem sie in sich genügend scharf gebrannt sind. **(D. R. P. 288 721.)** Nach dem Zusatzpatent destilliert man aus der Mischung des relativ niedrig schmelzenden Tones und den verbrennlichen Stoffen, um nicht anfänglich Schmelzhitze zu erreichen, zuerst in geschlossenem Behälter die aus den Brennstoffen abgehenden Gase ab und brennt dann erst nach Entfernung der Masse z. B. aus den Kapseln im Ringofen unter Zutritt von Luft vollständig aus. **(D. R. P. 295 290.)**

Als Magerungsmittel für die Ziegelfabrikation kann man mit demselben Erfolg wie Sand auch Ziegelmehl, nicht jedoch gemahlene Kohlenschlacken verwenden, da deren Gehalt an löslichen Salzen schädlich wirkt. **(Tonind.-Ztg. 44, 689.)**

Nach **D. R. P. 295 719** entzieht man Tonen (gemeint sind wohl gewisse bis zu 3% Fett enthaltende Seeschlicksorten **Bd. III [306]** das Fett durch Abdestillieren und gewinnt als Rückstand ein totgebranntes Material, das natürlich ein gutes Magerungsmittel von Art der sog. schottischen Schiefer darstellt. Die Kritik des Verfahrens durch **B. Kosmann (Tonind.-Ztg. 1917, 476)** bezieht sich auf den Patenttitel, der von „fettem" Ton spricht (eine Bezeichnung, die sich selbstverständlich nicht auf irgendeinen Fettgehalt plastischer Tone erstreckt) und ferner auf die Tatsache, daß man durch Totbrennen der Tone schon seit langer Zeit Magerungsmittel erzeugt.

522. Keramische Rohstoffe. Kaolin-, Quarz-, Feldspatersatz.

Die Rohmaterialien für die Herstellung der Tonwaren und des Porzellans sind außer der Tonsubstanz der ihre Sinterung bzw. Schmelzbarkeit befördernde Feldspat und speziell beim Porzellan der Quarz; aus ihm und der Tonerde bilden sich unter Mitwirkung des Feldspates saure alkalihaltige Tonerdesilicate.

Nach **L. Ogden** soll ein bei SK 10 garbrennendes Porzellan nicht weniger als 15% Feldspat, 50% Tonerde und 30% Quarz enthalten. Die Zähigkeit des Porzellans hängt fast ausschließlich von seinem Quarzgehalt ab, so daß, wenn dieser 35% beträgt, die beiden anderen Bestandteile innerhalb weiter Grenzen geändert werden können. Innerhalb der oben genannten Grenzen nimmt bei feststehendem Tongehalt die Zähigkeit mit steigendem Quarz- und gleichzeitig abnehmendem Feldspatgehalt zu, bei feststehendem Gehalt des letzteren wächst die Zähigkeit mit zunehmendem Quarz- und fallendem Tonerdegehalt. **(Keram. Rundsch. 21, 23.)**

Die Tonsubstanz, bestehend aus Quarzkörnern und Kaolinit, (das ist in reinster Form das Aluminiumsilicat $Al_2Si_2O_9H_4$ = 39,7% Al_2O_3, 46,4% SiO_2 und 13,9% H_2O) verliert in aufbereitetem, also für die Tonwarenindustrie entsprechend gereinigtem, geschlämmtem Zustande bei 570° den größten Teil des Konstitutionswassers, bei weiterem Erhitzen verkleinert sie ihr Volumen, sie schwindet und wird bei 1400° dicht, wasserundurchlässig, sintert und gleicht in der Zusammensetzung dem natürlich vorkommenden Mineral Sillimanit, der entsprechend seiner Formel $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ die für ein Tonmaterial größtmögliche Tonerdemenge, nämlich 39,5% Al_2O_3, enthält. Bei noch höherer Temperatur erweicht die Masse, ohne eigentlich zu schmelzen, je nach der Reinheit der Tonsubstanz, bis zu Zähigkeitsgraden, die durch die Erweichung gleichzeitig in den Ofen eingesetzter Schmelzkegel bestimmter Zusammensetzung (Segerkegel) bezeichnet wird. Dem Schmelzpunkt des reinen quarzfreien Kaolins (Beimengungen beeinflussen den Schmelzpunkt sehr erheblich) von 1770—1790° entspricht z. B. der „Segergrad 35—36". Tone gleichen während der Erhitzung dem Kaolin, doch schwinden sie entsprechend der größeren Feinheit der Teilchen stärker und die Sillimanitbildung tritt schwerer und in geringerem Grade ein. Die Tone schmelzen wegen ihres größeren Gehaltes an Beimengungen niedriger.

Nach **R. Riecke** läßt sich englischer Kaolin (Chinaclay) durch die geschlämmten Kaoline von Zettlitz, Boschezau, Halle, Mügeln-Oschatz, Hirschau, Steine und Eisenberg mit nicht nur technischem, sondern auch wirtschaftlichem Erfolg ersetzen, doch sind in jedem Falle sorgfältig angestellte Versuche mit den in Betracht kommenden Materialien auszuführen und man darf nicht den Versatz einfach umrechnen. In **Sprechsaal 48, 183, 191** u. **199** berichtet Verf. über die Resultate seiner Untersuchungen der verschiedenen Kaolinsorten.

Mit den bisher wenig oder gar nicht verwendeten Porzellan-Rohmaterialien: Bunzlauer und Colditzer Rohton, Altenburger Rohkaolin, Tirschenreuter Pegmatit, Cornish Stone, Birkenfelder Feldspat, Bunzlauer Kies, Saarauer Rohkaolin, Ullersdorfer Rohton und Pomeiseler Rohkaolin erzielte **E. Büttner** z. T. recht günstige Resultate. **(Sprechsaal 45, 179, 195.)**

Über den Ersatz böhmischer Rohstoffe für Porzellanfabriken durch deutsche Kaoline, denen man zur Erhöhung der Plastizität wenige Prozente plastischen Tones zusetzt, wogegen ihrer größeren Schwindung durch Beifügung von etwas im Starkfeuer gebranntem, geschlämmtem Kaolin begegnet wird, siehe **M. Roesler, Sprechsaal 52, 13.**

Die für die keramische Industrie in Betracht kommenden Ersatzstoffe und ihre Verwendbarkeit bespricht ferner **C. Tostmann** in **Sprechsaal 49, 357 ff.**

Der Quarz besitzt die für die Tonwaren- und Porzellanerzeugung wichtige Eigenschaft bei langem Erhitzen über 800° in Cristoballit überzugehen, dessen spezifisches Gewicht wesentlich geringer ist als jenes des Quarzes, so daß eine Volumzunahme der Masse eintritt, die bei völliger Umwandlung 19,6% betragen kann, wodurch auch die stärkste Schwindung der Gegenstände aufgehoben wird **[526]**. Die einzelnen Quarzarten verhalten sich in dieser Hinsicht verschieden, gut geeignete Sorten finden sich in Norwegen oder in Form von Sanden in Hohenbocka in Deutschland **[479]**.

Der Quarzsand wird in der Steingutindustrie allgemein durch den hochkieselsäurehaltigen und reinweiß brennenden Feuer- oder Flintstein ersetzt. **(Tonind.-Ztg. 43, 131.)**

Der Feldspat — zur Verwendung gelangt fast ausschließlich Kalifeldspat — besitzt die technisch wertvolle Eigenschaft der leichten Schmelzbarkeit, namentlich bei höherem Gehalt an Natron. Das Mineral verhält sich dann völlig wie Glas, schmilzt bei etwa 1250° (SK 9) und geht bei längerem Erhitzen auf 1150—1160° unter Volumenzunahme in den amorphen Zustand über.

In dem Maße, als man den Feldspatzusatz zu Porzellanmassen mit geringem Kaolingehalt vergrößert, steigt auch die Zähigkeit der Masse, die bei einer Masse mit 45% Kaolingehalt und 30—40% Feldspat am höchsten ist. Bei höherem Prozentgehalt nimmt sie wieder ab, und bei höherem Tongehalt wird auch der erweichende Einfluß des Feldspates deutlich geringer. **(A. V. Bleininger** und **C. S. Kinnison, J. Franklin-Inst. 180, 232.)**

In mäßigen Mengen dient Knochenasche bei der Fabrikation des Weichporzellans als Flußmittel, über 17 % erhöht sie die Feuerfestigkeit des Porzellans. In keinem Falle leidet die Transparenz des Produktes, da die Knochenasche selbst durchscheinend ist und diese Eigenschaft auch dann behält, wenn sie nicht mit den übrigen Massebestandteilen in chemische Verbindung tritt. **(Sprechsaal 1904, 643.)**

Fluorcalcium erniedrigt die Garbrandtemperatur von Porzellanmassen um etwa 1 SK; man erhält völlig transparente und gut versinterte Fluoritporzellane daher schon bei relativ niedrigeren Temperaturen, wenn der Zusatz 5—6% nicht überschreitet und die Materialien innig gemahlen und gemischt in Scharffeuermuffeln eingebrannt werden. **(E. Berdel, Sprechsaal 1910, 75.)**

Quarz und Feldspat können durch beide Mineralien enthaltende Gesteine (Pegmatit oder sog. Porzellansand) ersetzt werden; aus den die Masse zusammensetzenden elementaren Bestandteilen, wie Kieselsäure, Tonerde usw., kann man jedoch kein Porzellan herstellen, das Skelett der Tonwaren muß durch Ton gebildet sein. Der als gutes und billiges Material für Massenporzellanwaren dienende Pegmatit von Tirschenreuth besteht nach **Hertwig-Möhrenbach** aus 50,8% Quarz, 47,3% Feldspat und Kaliglimmer und 1,9% Tonsubstanz. Da die Blättchen des Kaliglimmers sich schwieriger sieben lassen, ist das Siebgut um etwa 10,8% kaliärmer als das Rohmaterial, worauf bei der Herstellung der Masse Rücksicht zu nehmen ist. **(Sprechsaal 49, 253.)**

Zur Darstellung einer künstlichen Kieselverbindung als Feldspatsurrogat für die Porzellanfabriken glühte **Gentele** ein Gemenge von Kaolin (Porzellanerde) mit überschüssigem kohlensauren Alkali und wusch das erhaltene Produkt aus. **(Dingl. Journ. 142, 45.)** Vgl. über ähnliche Arbeiten von **Berzelius** Gmelins Handbuch der Chem., Bd. II, 405. 4. Auflage.

Der als Ersatzmittel für Feldspat, besonders in der englischen Keramik, sehr viel verwendete Cornish Stone enthält neben rund 70% Kieselsäure 17% Tonerde und Eisenoxyd, 2—4% Calcium-, 0,1—0,4% Magnesiumoxyd, 5,8—8% Alkalien und 0,1—0,7% Fluor als Calciumfluorid. **(Sprechsaal 1904, 37.)**

523. Schädliche Massenbestandteile. Tonwarenausblühungen.

Loebe, R., Die Unschädlichmachung von Kalk im Ton. Berlin 1913.

Über die Wirkung der Flußmittel Kalk, Magnesia, Kali und Natron hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit keramischer Massen siehe **Keram. Rundsch. 1914, 67 u. 80.** — Sie wird mit steigender Temperatur bis zur Sinterung geringer, während über die Sinterungstemperatur gebrannte Masse wieder größere Abnutzbarkeit zeigt. Siehe die umfangreichen Untersuchungen von **P. Müller v. Ujlak, Tonind.-Ztg. 37, 1510 u. 1519.**

Der Kalk bewirkt in keramischen Massen, in dem Maße als die Brenntemperatur steigt, die Zersetzung der Tonsubstanz, so daß Tonerde und Kieselsäure in Salzsäure bzw. Sodalösung löslich werden, wodurch die Wechselwirkung zwischen Scherben und Glasur erleichtert wird und letztere rißfrei bleibt, wenn der Kalkgehalt des Scherbens richtig gewählt wurde. Andererseits setzt der Kalk, der aus den gebrannten Massen fast völlig durch Salzsäure herausgelöst werden kann, die Widerstandsfähigkeit der Tonwaren gegen chemische, besonders atmosphärische Einflüsse stark herab, und er dürfte wohl auch die Ursache des schlechten Stehens kalkhaltiger Klinker im Brande und des geringen Abstandes zwischen ihrem Sinterungs- und Verflüssigungspunkt sein, da er die Reaktionsfähigkeit der Massenbestandteile durch seine aufschließende Wirkung steigert. **(E. Selch, Sprechsaal 49, 173, 179 u. 187.)**

Ein geringer Kalkzusatz kann bei geeigneter Arbeitsweise die Farbe des Porzellans verbessern, besonders wenn man den Kalk als Marmor zusetzt. In Form von Kreide führt der Kalk zu Porzellanmassen, die mechanisch hoch beanspruchbar sind, in Form von Gips eignet er sich besonders für Massen, die oxydierend gebrannt werden. Jedenfalls erfordert jede einzelne kalkhaltige Porzellanmasse ihre besondere Behandlung. Der Kalk wird übrigens auch bei Brenntemperaturen über 1000° erst dann unschädlich, wenn die Hitzeführung bis zum Totbrennen des Kalkes dauernd geführt wird. **(Zimmermann, Tonind.-Ztg. 44, 993.)**

Über die Einwirkung von Marmor auf Kaolin während des Brennens und seine die Schwindung der Tonmasse herabsetzenden Eigenschaften siehe **R. Rieke, Sprechsaal 1906, 1295.**

Von den Oxyden der Erdalkalimetalle und des Zinks erteilt letzteres, wenn man es in der Menge von höchstens 0,05 Äquivalenten der Masse zusetzt, dem Porzellan eine hervorragend schöne weiße Farbe. Magnesiumoxyd wirkt ebenfalls günstig, ebenso das allerdings zu teuere Strontiumoxyd, während Bariumoxyd nicht zu empfehlen ist. **(Sprechsaal 43, 370.)**

Das plötzliche Auftreten kleiner Poren in Porzellanmasse und die Herabminderung ihrer Dichte ist auf den Gehalt der Masse an grobkörnigem Glimmer zurückzuführen, der nur örtlich als Flußmittel wirkt, während die übrige Masse an Flußmitteln zu arm ist. **(Keram. Rundsch. 21, 144.)**

Über Ausblühungen von Ziegeln siehe **Mäckler, Tonind.-Ztg. 1904, 436.**

Die löslichen, das weiße, gelbe oder grüne Ausblühen von Ziegeln verursachenden Salze sind entweder in den verwendeten Ausgangsmaterialien oder im Ton-Anschlämmwasser vorhanden oder sie werden, wenn nicht der Mörtel, mit dem die fertigen Ziegel verbunden werden, die Salze einführt, während des Brennens durch Oxydation der Tonmineralien oder durch Reaktion schwefliger Ofengase mit dem Ton gebildet. In der Reihenfolge ihrer größten vorkommenden Mengen bestehen diese Salze aus den Sulfaten des Calciums, Magnesiums, Kaliums, Natriums, Eisens und Aluminiums, niemals aber aus Salpeter, so daß es sich empfiehlt Verträge auf ausblühungsfreie und nicht auf salpeterfreie Ware abzuschließen.

Zum Auswittern neigen nur Stoffe im krystalloiden Zustande, also Salze, die durch Umsetzung von Säuren und Basen mit Bestandteilen des Materiales entstehen. Kolloide wittern nicht aus, da das Wasser mit ihnen fester verbunden ist als mit krystalloiden Stoffen. **(P. Rohland, Zeitschr. f. Kolloide 1911, 48.)**

Wenn im Ton oder im Zusatzwasser Salze vorhanden sind, treten schon beim Trocknen Verfärbungen der Ziegeloberfläche auf, sonst kann das sog. Salpetern der Dachziegel nur stattfinden, wenn die den Ausschlag erzeugenden Salze durch das Brennen in den Ziegel gelangen oder wenn die Steine unsachgemäß gestapelt werden. Erzeugnisse, die nach der Fabrikation in der Nässe weißen Ausschlag von Calciumcarbonat zeigen (Blumentöpfe), läßt man in feuchter Luft lagern, damit sich der Kalk allmählich ablöschen kann. **(Tonind.-Ztg. 39, 178; vgl. 120.)**

Der die Ausblühungen verursachende Gehalt des Tones an Glaubersalz und Bittersalz schwankt zwischen 0,05 und 0,35% und ist um so geringer, je höher die Brenntemperatur ist, so daß hoher Brand durch Zerstörung der Salze das beste Mittel zur Verhinderung der Ausblühungen bietet.

(H. Pallus, Tonind.-Ztg. 1917, 155.) In einem Falle wurde ein Bittersalzgehalt eines Blumentopfscherbens zu 6,81% bestimmt. **(Tonind.-Ztg. 39, 677.)**

Auch **K. Jacob** rät durch hohen Brand, rauchiges Feuer, sog. Schwefeln, und Zusatz von Baryt völlige Salzfreiheit der Ziegel anzustreben, wodurch die Ausblühungen vermieden werden, da nachträgliche Operationen das Austreten der Salze nicht zu verhindern vermögen. **(Tonind.-Ztg. 1917, 283.)**

524. Vorkehrungen zur Verhütung der Ausblühungen. Schutzüberzüge.

Wenn die zur Ausblühung neigenden Salze in größerer Menge vorhanden sind, muß man vor der Verarbeitung des Tones durch geeignete Zusätze, insbesondere durch Zusatz von Barytsalzen, die löslichen Sulfate in unlösliches Bariumsulfat umwandeln, da ein irgendwie gearteter Überzug auf die fertigen Steine, ob nun als Lack oder als Engobe aufgebracht, die Auswitterung niemals verhindern kann.

Zur Beseitigung von Ausblühungen von kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalk auf Ziegeln taucht man die lufttrockenen Steine vor dem Brennen etwa 1 Sekunde in eine Lösung von 1 l Salzsäure in 40 l Wasser. **(D. R. P. 54 960.)**

Zur Verhinderung des Ausblühens von Tonwaren übergießt man den Ton mit Bariumchloridlösung und behandelt mit Wasserdampf, wodurch die vorwiegend aus Sulfaten bestehenden Ausschläge gebunden werden. **(D. R. P. 208 478.)**

Zur Herstellung ausschlagfreier, reinfarbiger Tonwaren verarbeitet man den Ton in einem Einsumpfwasser, das lösliche Schwermetallsalze enthält. Da die in den Tonen enthaltenen Kalk- und Magnesiasalze schwerer löslich sind, so wandern die leichtlöslicheren Schwermetallsalze während des Trocknens reichlicher an die Oberfläche des Ziegels und überdecken nach ihrer während des Brennens vollzogenen Umwandlung, z. B. des Eisenvitriols in Eisenoxyd, den leichten, durch die wenigen Kalksalze erzeugten weißen Schleier. Im übrigen muß man dem Ton natürlich zur Zersetzung des Gipses im Verlauf der Vorbereitungen Salzlösungen (Oxalsäure oder Ammonsalze) zusetzen und dafür sorgen, daß der in der Tonmasse enthaltene Kalk bei Anwendung des vorliegenden Verfahrens in schwefelsauren Kalk verwandelt wird. **(D. R. P. 269 600.)**

Zur Verhütung von Ausblühungen bei Ziegeln, Ton- oder Lehmwaren setzt man einer bekannten Mehlkleister-Begußmasse Leim oder Dextrin zu und verhütet so das Abblättern oder Reißen der Schutzschicht. **(D. R. P. 151 672.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man der Tonmasse etwas schwefelsaure Tonerde zu, die den als Schutzmittel eingeführten Leim in unlösliche Form überführt. Es wird dadurch das Ausblühen der Tonwaren beim Schmauchen wirksam verhindert. **(D. R. P. 156 192.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent wird die Mehlbrühe vor dem Vermischen mit der Leimlösung zum Zwecke des besseren Haftens der Begußmasse verkocht oder vergoren. **(D. R. P. 156 193.)** Oder man setzt dem Leim- und Mehlkleister schwefelsaure Tonerde oder Chromsalze oder Gerbsäure und fäulniswidrige Stoffe wie Formaldehyd, Lysol u. dgl. zu. **(D. R. P. 158 183.)** Nach einer anderen Abänderung macht man die aus Leim oder Dextrin und Mehlkleister bestehende Schutzmasse durch Zusatz gerbender oder beizender, als Härtemittel für Leim bekannter Salze oder Verbindungen (Tonerde-, Zink-, Aluminiumsalze, Zinnchlorid, Catechu oder milchsaure Salze) unlöslich. **(D. R. P. 168 333.)** Schließlich kann man der Begußmasse, um ihre Ablösung von der Form zu erleichtern, einen beliebigen Fettstoff als solchen oder in Form einer wässerigen Emulsion zusetzen. **(D. R. P. 168 774.)**

Nach **D. R. P. 173 383** werden geformte Tongegenstände zum Schutz mit einem Überzug versehen, der aus Leim und Flußsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure besteht. Nach einer anderen Ausführungsform ersetzt man diese Zusatzstoffe ganz oder zum Teil durch gleichzeitig sauer und desinfizierend wirkende Substanzen, wodurch dem Leim die während des Trocknens auftretende Eigenschaft der Schrumpfung genommen wird. Die so behandelten Tonwaren sind beständig gegen heiße säurehaltige Schmauchdämpfe.

Zur Herstellung reinfarbiger Tonwaren überzieht man die Formlinge unmittelbar nach der Herstellung an den Schauflächen mit einer wässerigen, klebenden, evtl. gefärbten Tonmasse, die durch Anschlämmen von Ziegelgut oder gefärbtem Ton unter Zusatz von Leim und Dextrin oder einem anderen Klebstoff bereitet wird. Dadurch erhält man einen Stoff, der sich mit der Oberfläche des Formlinges fest verbindet und reinfarbig einbrennt, während die löslichen Salze in der Klebschicht verbleiben und nach dem Brennen mechanisch entfernt werden. Als Zusätze zu der Überzugsmasse können die Stoffe der **D. R. P. 151 672, 156 193, 158 183, 168 333** und **173 383** dienen (siehe oben). **(D. R. P. 181 222.)**

Zur Verhinderung der Ausblühungen von Tonwaren begießt man die Ziegel nach **D. R. P. 246 903**, Zusatz zu **237 728**, mit einer Lösung des Phenolaldehyd-Kondensationsproduktes in Leimlösung und behandelt nachträglich, um die Zersetzung des Leimes noch sicherer zu verhindern und um den Aufguß in eine harzähnliche Masse zu verwandeln, mit einer Säure oder mit gewissen Salzen (Erdalkalisulfate, -bisulfate, -oxalate) nach.

Über die gegen Ausblühungen der Ziegel verwendete Schutzmasse aus dem Kondensationsprodukt von Phenolen und Aldehyden **(D. R. P. 233 395) Bd. III [98 ff.]** berichtet auch **Perkiewicz (Chem.-Ztg. 1912, 540).**

Nach **Förster, Bauztg. 1853, 85,** taucht man Sandsteine oder Ziegel, um sie gegen die Einflüsse der Atmosphäre zu schützen, nachdem man sie etwa auf 160° erhitzt hat, in Steinkohlen-

teer und läßt sie 8 Stunden darin liegen. Mauer- und Dachziegel bedürfen nur eines vierstündigen Eintauchens in 90° warmen Teer.

Zum Imprägnieren von Dachziegeln und Mauersteinen soll man statt des von Lunge vorgeschlagenen Steinkohlenteers (Ind. d. Steink.-Teers u. Ammoniaks, 4. Aufl., I., S. 272) ein verkochtes Gemenge von Teer und Sägespänen verwenden. **(D. R. P. 14 372.)**

525. Formen und Trocknen. Trockenpressung. Gips- und Gußformen, Form- und Stanzöle.

Die einzelnen Bestandteile, für Porzellan, im Durchschnitt bestehend aus 40—65% geschlämmter Tonsubstanz, 10—30% Quarz und 15—35% Feldspat, letztere beiden als Mehle, werden für die Formgebung naß gemischt, in Filterpressen bis auf einen Gehalt von etwa 20% Wasser von dessen Überschuß befreit und nach innigem Verkneten bzw. vorherigem langen Lagern in Gipsformen auf der Drehscheibe oder von Hand gemodelt oder auch gestanzt.

Zur Vorbereitung feuchten Tones für die Trockenpressung vermischt man ihn mit gepulvertem Ätzkalk und Sand, den man in Fein- und Grobsand trennt, ersteren fein mahlt und von beiden Sorten die nötigen Mengen zuschlägt. **(D. R. P. 247 265.)**

Zur trockenen Aufbereitung tonhaltiger Massen für feinkeramische Zwecke mahlt man die Masse so fein, daß die Feinheit des 5000-Maschensiebes erreicht wird (Kugelmühle und Windsichtung) und verknetet dieses Mehl mit Wasser, Öl oder einem anderen, die Preßfähigkeit begünstigenden Zusatz, worauf die entstehenden Schollen oder Klumpen zerrieben und erst die so gekörnte Masse durch Pressen verformt wird. Man kann nach diesem Verfahren auch Rohstoffe mit gröberen Anteilen nehmen, da diese durch die Mahlung beseitigt werden, und außerdem befördert die Feinheit die Stoffvereinheitlichung und Sinterung. Im übrigen ist die so behandelte Masse weniger voluminös, so daß die üblichen Formen ausreichen. **(D. R. P. 294 660.)**

Zur Vorbereitung von Ton für trockene Gestaltung durch hohen Druck erhitzt man ihn bis zum Verlust seiner Bildsamkeit unter Überschreitung der Trockentemperatur, ohne jedoch die Brenntemperatur zu erreichen, und erhält so ein Material, das, wie Tonschiefer, die Eigenschaft erhält, nach dem Pressen unter hohem Druck beim Brennen in eine feste Ziegelmasse übergeführt zu werden. **(D. R. P. 321 930.)** Nach dem Zusatzpatent macht man nur einen Teil der Trockenpreßmasse durch Erhitzen über die übliche Trockentemperatur unbildsam und mischt ihr dann rohen Ton zu. **(D. R. P. 324 189.)**

Ein Verfahren zum Trocknen von Tonwaren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Formlinge vor dem Brennen mittels überhitzten Dampfes allmählich auf 160—400° erhitzt, zum Zwecke, um die Feuchtigkeit zu entfernen und die bei der Lufttrocknung vorhandene Neigung zur Bildung von Haarrissen und Sprüngen zu unterbinden. **(D. R. P. 156 475.)**

Zur Aufnahme der mit wenigen Zehntel Prozenten Alkali versetzten, dadurch gießbar gewordenen, dünnflüssigen Masse für gegossene Gegenstände dienen Gipsformen. Der poröse Gips wirkt nicht nur wasseraufsaugend, sondern auch physikalisch in anderem Sinne dadurch, daß er spurenweise in Lösung geht und koagulierend auf die der Formwandung benachbarten Teilchen wirkt, so daß eine glatte, lederartige Oberfläche entsteht, die das leise Herauslösen des Stückes aus der Form gestattet.

Die zur Herstellung von Luxusporzellan dienenden Gipsformen müssen an allen Stellen gleichmäßig große Saugkraft haben, und dementsprechend muß die Form ganz gleichmäßig stark sein. Die Saugkraft des Gipses ist um so größer, je weniger Gips in das Wasser angerührt wird, doch steigt damit zugleich die Zerbrechlichkeit und Abnutzbarkeit. In der Geschirrfabrikation sind daher Formen mit großer Saugkraft nicht zu empfehlen, sondern das Hauptaugenmerk ist auf gleichmäßige Arbeit bei der Zubereitung und Verarbeitung des Gipsbreies zu richten. **(O. Rose, Keram. Rundsch. 23, 96.)**

Bei richtigem Verarbeiten des Gipses lassen sich die Formen für Falzziegel schon nach zwei Stunden (sonst 24 Stunden) verwenden, da die Festigkeit in der Zeit von 2 auf 24 Stunden nicht mehr als um rund 1,5 kg/qcm steigt. **(B. Ross, Tonind.-Ztg. 39, 267.)**

Zur Herstellung von Formen rührt man 2 Tl. Gips und 1 Tl. gebrannte Magnesia mit einer Lösung von 7 Tl. Magnesiumchlorid in 9 Tl. oder mehr heißem Wasser zu einem Brei an, den man erstarren läßt. **(D. R. P. 67 176.)**

Zur Herstellung stark wasseransaugender Gipsformen setzt man dem Gipsmehl oder dem Anrührwasser 0,25% Soda zu. **(D.R.P. 167 518.)**

Dachziegelformen erzeugt man ebenfalls wie die bekannten Gips- oder Tonformen, jedoch aus gutem, geschlämmtem Kaolin, brennt sie nach völligem Austrocknen etwa bei SK 3 und setzt sie, um sie zum Pressen fertig zu machen, wie üblich in eiserne Preßrahmen, in denen man sie mit flüssigem Gips vergießt. **(D. R. P. 256 282.)**

Nach dem **Ö. P. v. 17. Febr. 1884** ist es besser, statt der gebräuchlichen Gipsformen zur Herstellung keramischer Waren eine Masse zu verwenden, die aus 30 Tl. Tonerde, 30 Tl. Kieselerde, 40 Tl. kohlensaurem Kalk, 2 Tl. kohlensaurer Magnesia und 1 Tl. Eisenoxyd besteht. Man mahlt die Bestandteile mit Wasser zu einer plastischen Masse, formt und brennt.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 121** werden zur Herstellung von Gußformen 93 Tl. feiner Quarzsand und 7 Tl. Lehm innig zum Formsand gemischt und dieser dann mit Mineralölen (5—10%), deren Entflammungspunkt über 200° ist, verknetet. Zur Herstellung der Gußkerne wird der gewöhnliche Formsand mit 5% des Formöls gemischt und der Kern bei einer Temperatur von 150—200° getrocknet. Er muß dann so fest sein, daß er nicht auseinander fällt, sich jedoch nach dem Guß durch leichtes Klopfen aus der Öffnung des fertigen Gußstückes entfernen läßt. Zusammensetzung eines Kernöles: 600 amerikanisches Gasöl, 300 reines Leinöl, 100 dunkler Waltran. Eine billigere Mischung gewinnt man aus 200 Tl. amerikanischem Harz, 200 Tl. Tran und 600 Tl. Vulkanöl.

Eine Masse zur Herstellung von Formen besteht nach **D. R. P. 67 176** aus einem Gemenge von 2 Tl. Gips, 1 Tl. gebrannter Magnesia und einer Lösung von 7 Tl. Chlormagnesium in 9 Tl. heißem Wasser.

Eine Formmasse besteht nach **D. R. P. 181 906** aus 98,02% Sand, 1,83% gekochtem Leinöl und 0,15% Gasolin (spez. Gewicht 0,72).

Nach **A. P. 1 054 933** mischt man zur Herstellung von Kernstücken für Gußformen das betreffende Kernmaterial, z. B. Ton oder Sand, mit Harzpech.

Die Zusammensetzung der sog. Stanzmasse oder des Stanzöles ist von großem Einfluß auf das Haften des keramischen Gegenstandes an der Matrize, so daß es zweckmäßig ist, das Mischungsverhältnis der Rohmaterialien und seine trockenere oder feuchtere Beschaffenheit jeweilig durch Vorversuche zu ermitteln. Je größer der Körper ist, der gestanzt werden muß, um so öliger bzw. trockener muß die Stanzmasse sein, da größere Flächen an und für sich schwer glatt zu erhalten sind. Hervorhebenswert ist, daß plastische Massen beim Stanzen eine weniger steife Ölmischung erfordern als magere Massen, denen man, ob kreidehaltig oder nicht, ein viel dickeres Öl zusetzen muß. Ferner sei betont, daß der Zusatz animalischer Öle zu diesen Stanzölen wirkungslos ist und daß diese Öle nicht die Ursache von schwarzen Flecken sind, die sich infolge Zurückbleibens kohlenhaltiger Produkte auf den gebrannten Porzellangegenständen bilden.

Über keramische Stanzöle, die für diesen Zweck in Betracht kommenden Ölsorten und ihren Wert, ihre Wirkung nicht als schmierende, sondern als adhäsionsaufhebende Agentien und die Mengen und Mischungen berichten **P. Simcoe** und **A. Smith, Sprechsaal 46, 286.**

Ein Stanzöl besteht nach **D. R. P. 94 297** aus einer Mischung von 88% hellem Naphthaöl (spez. Gewicht 0,870 bis 0,895), 6% Sulfur-Olivenöl und 6% Rüböl; viel verwendet wird nach **Sprechsaal 1912, 755** z. B. ein möglichst innig verrührtes Gemenge von 25 Tl. Rüböl, 125 Tl. Petroleum und 700 Tl. Wasser. Vgl. auch **Sprechsaal 1912, 771.**

Um das Anhaften des Glases beim Gebrauch von Hohlglasformen an der Form selbst zu verhindern, verwendet man nach **D. R. P. 109 196** statt der seither verwendeten Fette ein Schmiermittel, das man durch Kochen von Holzmehl, Harz, Holzkohle, Wachs und Talg in Öl herstellt.

Zum glatten Ausheben des geformten keramischen Gegenstandes aus der Muffel schmiert man diese nach **D. R. P. 139 264** mit einem Stanzöl ein, das aus 5 Tl. Stearin und 20 Tl. Olein besteht, die man in 3 Tl. Äther und 46 1/2 Tl. Petroleum unter Erwärmen löst. Nach **D. R. P. 158 365** löst man in demselben Lösungsmittelgemisch ein Gemenge von 5 Tl. Stearin und in Summe 20 Tl. Tannin, Glycerin und Seife.

Als Formöle für keramische Zwecke verwendet man nach **Seifens.-Ztg. 1913, 640** für weiße und sehr helle Tonwaren ein leichtes Mineralöl vom spez. Gewicht 0,885, für dunkle Waren und Kacheln Gas- oder Blauöl, dem man häufig geringe Mengen Wollfett und etwas Nitrobenzol oder Amylacetat als geruchkorrigierende Substanzen zusetzt.

Über die Herstellung von Stanzporzellan schreibt **E. Rath** in **Keram. Rundsch. 1921, 33.**

526. Brennen keramischer Waren. — Segerkegel.

Die wie oben geschildert geformten und getrockneten Gegenstände werden zur Entfernung der noch vorhandenen Feuchtigkeit und zur Abtreibung des Konstitutionswassers des Kaolins bei 900—950° verglüht und erhalten so die zum Auftragen der Glasur nötige Festigkeit.

Das Porzellangeschirr-Vorfeuer hat den Zweck die Scherbenporen zu dichten, ohne Rauchgase mit einzubrennen. Die Einwirkungsdauer dieses Vorfeuers kommt insofern sehr in Betracht, als langeinwirkendes Feuer frühzeitige Sinterung bewirkt, und da das Eisen oxydiert wird, gelbes Porzellan liefert, während kurzes Vorfeuer offene Poren erzeugt. Auch die Art des Brennmaterials ist wesentlich, da **Th. Hertwig-Möhrenbach** bei Steinkohlenfeuer viel mehr Fabrikationsfehler beobachtete, als bei dem, eine mildere Erwärmung der Kapseln bewirkenden, Braunkohlenvorfeuer. **(Keram. Rundsch. 20, 514.)**

Um das Eindringen von Flugasche oder störenden Gasen in die Muffeln und Kapseln der Porzellanöfen während des Brandes zu verhindern, setzt **K. M. Bailey** das Innere jeder Muffel oder Kapsel unter den geringen (5 mm Wassersäule genügen) Überdruck eines je nach der Art des Brandes oxydierenden (Luft), inerten (Stickstoff) oder reduzierenden (Kohlenoxyd, Wasserstoff) Gases. Diese Vorkehrung gestattet die Verwendung jeder Kohlenart und -form (Staubkohle) und der Ausschuß wird wesentlich geringer. **(Chem.-Ztg. 1921, 75.)**

Der verglühte, sehr poröse, an der Zunge haftende Scherben wird nach Aufbringen der Glasurmasse abermals getrocknet und nun bei 1350—1450° (SK 12—16), je nach der Zusammensetzung von Masse und Glasur, gar- oder glattgebrannt; zum Brennen werden die besseren Steinzeug- und alle Porzellanwaren, in zwei- oder mehrteilige Schamottekapseln eingeschlossen, in die mit Steinkohlen oder Gas geheizten mehrstöckigen Öfen gebracht, die in zeitweiligem oder durchgehendem Betrieb zum Verglühen der Stücke in den oberen Etagen und zum Glattbrennen in den unteren heißen Kammern eingerichtet sind.

Zum Brennen von Töpferwaren kann man die Steinkohle besser als durch Braunkohle durch Torf ersetzen, der auch auf Steinkohlenrosten in faustgroßen Stücken lange Flammen liefert. **(G. Junghans, Tonind.-Ztg. 44, 922.)**

Die Möglichkeit, beim Ziegelbrennen Torf als Heizmaterial zu verwenden, erörtert **W. Leder** in **Tonind.-Ztg. 1922, 5.**

Über die Verwendung wasserhaltiger Brennstoffe und ihre Trocknung oder Brikettierung für den Scharffeuerbrand siehe **H. Schall, Keram. Rundsch. 20, 163.**

Wenn Holz als Brennmaterial dient, ist zu beachten, daß die im Ofen mit grünem Holze erzielbaren Brenntemperaturen nicht über 600—700° hinausgehen. **(H. Sachse, Tonind.-Ztg. 44, 723 u. 738.)**

Über die Vorgänge beim Brennen keramischer Waren, theoretisch zerfallend in die Entwässerung, gleichbedeutend mit der Zersetzung etwa vorhandener Carbonate, der Entkohlung und des Garbrandes siehe **W. Pukall, Sprechsaal 52, 61, 69 u. 47.**

Über das Brennen von Porzellan, Eisen, Stahl oder anderen gegen Sauerstoff empfindlichen Stoffen durch Zusatz z. B. von Holzkohle in die Porzellanbrennkapseln siehe **D. R. P. 331 924.**

Die einzelnen Phasen des Porzellanbrandes und die sich dabei während des Anwärmens und dem Glattbrand abspielenden Vorgänge nebst weiteren Einzelheiten über das Brennen von Porzellan beschreibt **A. Heinecke** in **Tonind.-Ztg. 1908, 1410.** Erwähnt sei, daß keramische Erzeugnisse aus fettem Ton, die einen von Kohle herrührenden schwarzen Kern zeigen und sich aufblähen, zu schnell erhitzt wurden; wenn die Aufblähung eine Folge der Absetzung von Gipskrystallen ist, muß man den Ton stärker magern und die Krystalle herausschlämmen.

Eine ausführliche Arbeit von **W. Schumacher** über das Weißbrennen der Tonwaren findet sich in **Tonind.-Ztg. 1884, 154.**

Das Schnellbrennen bituminöser Tone beschreibt **P. Thor** in **Tonind.-Ztg. 1922, 828.**

Die zur Kennzeichnung der Brenntemperaturhöhe dienenden wertvollen Vergleichdaten, jedoch keine absoluten Zahlen liefernden Segerkegel bestehen aus empirisch festgestellten Gemengen verschiedener, auch in der Masse oder Glasur enthaltenen Mineralien. Reiner Grünstädter Kaolin ($1\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$) schmilzt bei 1770° = SK 35, reine Tonerde bei 2000° = SK 42, dazwischen liegen Tonerde-Kaolingemenge. Von SK 34—28 dienen Tonerde-Kieselsäuregemische, die für die Zahlen SK 27—7 Feldspat- und Marmorzusätze, für niedrigere Temperaturgrade noch Beigaben von Magnesit und Borsäure erhalten. Man erzeugt diese Kegel, deren „Umfallen“ als Fixierung des betreffenden Schmelzgrades gilt, für Temperaturintervalle von 20°, von 600° = SK 022, steigend bis 2000° = SK 42, fabrikatorisch.

Die Schmelzpunkte der Segerkegel 022—15 sind in Celsiusgraden nicht ausdrückbar, da die Art der Erhitzung und ihre Schnelligkeit Unterschiede von 60—100 Celsiusgraden der Kegelschmelzung ergibt. **(R. Rieck, Tonind.-Ztg. 35, 1751.)**

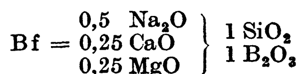
An Stelle der Segerschen Normalkegel wurden vordem Glassätze erschmolzen, die je nach der Zusammensetzung von 51% Pegmatit, 14% Sand, 20% Kreide und 15% Borax bzw. 70% Pegmatit und 30% Kreide mit gesteigerten Tonzusätzen von 625° über 1150, 1200—1320° schmolzen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 288.**)

Über die ursprüngliche Herstellung der Segerkegel siehe die ausführliche Arbeit von **H. Seger** selbst in **Tonind.-Ztg. 1886, 135 u. 230.** Zur Herstellung der Normalkegel wurden entsprechend der in der Originalschrift angegebenen Tabelle 0,3 K_2O, 0,7 CaO, 0,2 Fe_2O_3, 0,3 Al_2O_3, 4 SiO_2 bis zu 0,3 K_2O, 0,7 CaO, 3,9 Al_2O_3 und 39 SiO_2 geschmolzen. **Seger** stellte fest, daß man für die einzelnen Tonwaren wie Ziegelsteine, Steingut, Steinzeug, Schamotte und Porzellan Kegel bestimmter Zusammensetzung verwenden könne, deren Deformierung stets gleichbleibend bei den verschiedenen im Original angegebenen Temperaturen erfolgte. Die Massen wurden dann häufig geändert, so gab z. B. **Olschewsky** eine zwischen 920 und 1040° schmelzende Kombination von Veltener Schlämmton mit 0—60% Bleiglätte an.

Der leichtflüssigste Segerkegel hat die Zusammensetzung (0,3 K_2O; 0,7 CaO; 0,2 Fe_2O_3; 0,3 Al_2O_3); 4 SiO_2. Ersetzt man in dem Satz 0,5 Äquivalente Kieselsäure durch Borsäure, so erhält man Kegel, die bei der Temperatur des schmelzenden Silbers zu schmelzen beginnen, also bei etwa 960°. Stellt man weiter Mischungen her, in denen der Borsäuregehalt von 0,05 zu 0,05 Äquivalenten steigt durch Mischung von Masse dieser Zusammensetzung mit Masse des erstgenannten Kegels, so erhält man im Schmelzpunkt um je 19° differierende Massen. Man kann sie durch Verschmelzen der Einzelbestandteile nach der Formel: 0,3 K_2O; 0,7 CaO; 0,2 Fe_2O_3; 0,3 Al_2O_3; 3,5 SiO_2; 0,5 B_2O_3 aus 0,5 Glas, 0,05 Feldspat, 0,2 Eisenoxyd, 0,45 Marmor, 0,15 Zettlitzer Kaolin und 0,19 Sand herstellen. Mischt man diese borsäurehaltige Masse, die mit Nr. 010 bezeichnet wird, mit der Masse des Kegels Nr. 1 im Verhältnis verschiedener Äquivalentzahlen, so erhält man die

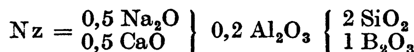
Schmelztemperaturen von 960°, 979°, 998°... usw. um je 19° steigend bis 1150° aus 395 Tl. Nr. 010 allein, 353,7 Tl. Nr. 010 und 40 Tl. Nr. 1, 314,4 Tl. Nr. 010 und 80 Tl. Nr. 1 ... usw. bis 400 Tl. Nr. 1 allein, entsprechend dem höchsten Schmelzpunkt von 1150°.

Zur Erzeugung von Schmelzkörpern für Temperaturermittlungen (Segerkegel) ersetzt man die sonst üblichen Flußmittel Bleioxyd oder kohlensaurer Kalk zur Vermeidung von Reaktionen zwischen dem Bleioxyd und den Feuergasen bzw. zur Verhinderung der Abspaltung von Kohlensäure durch ein Gemisch von Calciumoxyd und Magnesiumoxyd. **(D. R. P. 212 496.)** Man verarbeitet z. B. für SK 021—016 die bleifreie Fritte



$$Bf = \left.\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O \\ 0{,}25\ CaO \\ 0{,}25\ MgO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 1\ SiO_2 \\ 1\ B_2O_3 \end{matrix}$$

mit steigendem Zusatz von Zedlitzer Erde und für SK 015—011 die bleifreie Fritte



$$Nz = \left.\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O \\ 0{,}5\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}2\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2\ SiO_2 \\ 1\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

mit Zusätzen von Zedlitzer Erde, Magnesit und in den beiden letzteren Fällen von Quarz und Feldspat. Eisenoxydfreie Kegel von 010a bis 6a bestehen aus einer Magnesitmischmasse von 33,5% Kaolin und 65,5% Nz-Fritte, 10% Magnesit und der Masse des alten Kegels 7, wodurch man Kegel erhält, die an der Grundfläche nicht ausquellen, von der Art der Feuerung unabhängig erweichen und die Abstände von SK 010—08 regelmäßig ausfüllen. **(M. Simonis, Tonind.-Ztg. 1908, 1764.)**

Neuerdings stellt man eisenoxydhaltige, rote Segerkegel her, deren Aussehen nach dem Brande einen Rückschluß auf die chemische Zusammensetzung der Feuergase, d. h. ob sie reduzierend oder oxydierend brannten, gestatten. Im oxydierenden Feuer schmelzen die Kegel zu einer hell- bis dunkelbraunen, glasartigen, dichten, meist glänzenden Masse von länglicher Form, während in reduzierender Flamme rundliche, kugelartige Gebilde entstehen, die häufig stark porös sind und eine rauhe, glanzlose Oberfläche zeigen. **(E. Trab, Tonind.-Ztg. 39, 204.)**

Über die Herstellung von Schmelzkegeln zur Beurteilung des Schmelzpunktes von Loten s. **D. R. P. 265 450** und [92].

527. Keramische Waren. Literatur und Einteilung.

Hegemann, H., Die Herstellung des Porzellans. Erfahrungen aus dem Betriebe. Berlin 1904. — Heinecke, A., Über das Brennen von Porzellan. 1908. — Dietz, R., Das Porzellan. Halle 1907. — Grimm, V. H., Fabrikation des Feldspatporzellans. Wien 1901. — Riecke, R., Das Porzellan. Hannover 1910. — Rosenthal, E., Die technischen Eigenschaften des Porzellans mit besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Isoliermaterial in der Elektrotechnik. Technische Studien, Heft 17, hrsg. v. H. Simon. Berlin 1915. — Probst, F., Die deutsche Porzellan- und Steingutindustrie. 1909. — Zimmermann, E., Die Erfindung und Frühzeit des Meißner Porzellans. Ein Beitrag zur Geschichte der deutschen Keramik. Berlin 1908. — Reinhardt, K., Tschirnhaus oder Böttger? Eine urkundliche Geschichte der Erfindung des Meißner Porzellans. Görlitz 1912. — Heim, M., Die Steingutfabrikation. Nach der Praxis dargestellt. Hannover 1910. — Steinbrecht, G., Die Steingutfabrikation. Wien und Leipzig 1891. — Dietz, R., Steinzeug, Steingut, Töpferwaren. Halle 1921. — Müller, C. G., Die Tonöfenfabrikation. Wien und Leipzig 1915.

Die Anlage einer Porzellanfabrik ist in **Keram. Rundsch. 21, 45,** beschrieben.

Über die Zusammensetzung der Porzellanmassen, Steinzeuge und feuerfesten Tone siehe die ausführliche Arbeit von **G. Wagener, Dingl. Journ. 246, 30 u. 84.**

Zur Geschichte der Erfindung des Porzellans durch **J. F. Böttger** und die Ergebnisse der neueren Forschung, die den Beweis liefern, daß Böttgers Erfindungen nicht dem Zufall, sondern zielbewußter Arbeit zu verdanken sind, siehe **Heintze, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1112.**

Siehe auch die interessante Arbeit von **Heintze** über die Geschichte der europäischen Porzellanfabrikation in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 1155.**

Zur Geschichte der Erfindung des Porzellans, über die Zusammensetzung der verschiedenen Hartporzellansorten und besonders über die Verwendung des mit Scharffeuerfarben gemalten Porzellans zur Außendekoration (Wettiner Fürstenzug an der Außenwand des Stallhofgebäudes des Dresdener Schlosses) veröffentlicht **Heintze** einen Beitrag in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1553 u. 1585.**

Siehe auch die ausführlichen Mitteilungen über die Erfindungsgeschichte des europäischen Porzellans von **Peters** in **Mitt. z. Gesch. d. Med. 1906, Nr. 3.**

Über Feinsteinzeug und Schmelzware siehe **W. Pukall, Sprechsaal 45, 760.**

Über Bunzlauer Feinsteinzeug siehe **W. Pukall, Sprechsaal 1910, 1 ff.**

Eines der besten Werke, das über Fayencen heute noch existiert, ist das 1888 bei Quantin, Paris, erschienene Buch von **Th. Beck**, „La Fayence".

Über Erzeugnisse der keramischen Industrie, insbesondere über Porzellan und Steingut, unterrichtet in sehr anschaulicher Weise die nach seinem Vortrag bearbeitete Mitteilung von **C. Kippenberger** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2296.**

Beiträge zur Kenntnis des Wachsens und Schwindens von Fayence-, Feldspatsteingut-, Kalksteingut-, Steinzeug-, Weichporzellan-, Schamottestein- und Dinassteinmassen mit Krystallglasuren liefert **E. Klein** in **Keram. Rundsch. 21, 11.**

Man unterscheidet nach **Stoermer**: Tonwarenerzeugnisse mit offenem, saugenden Scherben und Tonwaren mit dichtem Scherben. Zu den ersteren gehören

1. Ziegelfabrikate (schwach-, gut-, scharf- und klinkerartig gebrannte Steine von dichter oder poröser Beschaffenheit);
2. Feuerfeste Backsteine, Tiegel, Retorten, Kapseln zum Brennen des Porzellans, Röhren usw.;
3. Antikes und Töpfergeschirr, feine und gewöhnlichere Töpferwaren mit Glasurauflage von Art der Fayence, Majolika und des Ofenkachelmateriales.

Zu den Tonwaren mit dichtem Scherben gehören:

1. Die verschiedenen gefärbten Klinkersorten;
2. Steinzeug (glasiert, ordinär oder unglasierte, feine Ware), das aus nicht völlig feuerfestem Ton hergestellt wird;
3. Porzellan, das je nach der Herstellungsart in glasierte (echtes, hartes oder weiches Frittenporzellan) und unglasierte Ware (Biskuit, englisches und französisches Porzellan) eingeteilt wird.

In **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1857, 202,** findet sich im Auszuge die Einteilung der keramischen Waren, wie sie **Salvétat** im 2. Bd. seiner „Leçons de Ceramique" trifft. Er unterscheidet die einfachen unglasierten von den aus Masse und Glasur bestehenden zusammengesetzten Tonwaren, die ihrerseits wieder in weiche, halbharte, harte, undurchsichtige durchscheinende Produkte zerfallen. Die einzelnen Geschirrsorten entstehen weiter aus quarzigen, sandigen, kalkigen, tonigen Massen usw.

Steinzeug heißt nach **E. Berdel, Sprechsaal 1912, 449** jedes keramische Produkt mit gesintertem, also für Flüssigkeiten undurchdringlichem und dabei naturfarbenem, nicht weißem und nur in dünner Schicht transparentem Scherben. Ein Steinzeugton muß früh sintern (SK 2—10) aber hoch schmelzen. Seine mittlere Zusammensetzung liegt in den Grenzen: 60—75% Kieselsäure, 18—30% Tonerde, 1—5% Eisenoxyd, 1,5—4% Alkalien, für Klinkertone kommen noch 0,2—2% Magnesia und nur 0—3% Kalk hinzu. Der bei Temperaturen von 1250—1300° gebrannte Steinzeugscherben ist trotz seiner Festigkeit und Härte nur imstande, sog. Anflugglasuren zu tragen. Porzellan entsteht aus Kaolin, d. h. einer weißbrennenden, eigenartigen Tonart mit Feldspat und Quarz als Flußmittel bei Temperaturen von 1400—1500°. Feinsteinzeug hält zwischen grobem Steinzeug und Porzellan die Mitte und entsteht durch teilweise Sinterung und teilweise Verglasung gereinigten Steinzeugtones und nähert sich in dem Maße, als die Verglasung überhand nimmt, mehr und mehr dem Porzellan. Es zeichnet sich durch die besonders hohe Dekorationsfähigkeit aus, die es dem Umstande verdankt, daß seine Garbrandtemperatur von ca. 1300° wesentlich unter jener des Porzellanes liegt, so daß man eine große Zahl weniger feuerbeständiger Farben aufbringen kann.

Fayence oder Majolika sind willkürlich gebrauchte Ausdrücke für keramische Schmelzwaren, das sind nach **W. Pukall, Sprechsaal 1912, 775** Produkte mit porösem, erdigem, kalkhaltigem Scherben, die mit einer durch Zinnoxyd weiß gefärbten und dadurch deckend gemachten Glasur versehen sind. Diese Schmelzware ist als Vorläufer des Porzellans und des weißen Steinguts zu betrachten und war vom Zeitalter der Renaissance an das einzige Produkt, das zur Herstellung kunstgewerblicher keramischer Erzeugnisse diente.

Das Steingut unterscheidet sich von den gewöhnlichen Tonwaren vor allem durch die Art seiner Herstellung des Brennens nicht im freien Feuer, sondern in Kapseln. Von der Schmelzware unterscheidet es sich durch den weißen Scherben und die zinnfreien Glasuren, vom Porzellan durch vielseitigere Verwendbarkeit, durch den erdigen durchlässigen Bruch, durch den durchscheinenden Scherben und die Bleiglasur, aber auch durch seinen geringeren Gebrauchswert. Sein Scherben soll möglichst weiß, hart, dauerhaft und saugend sein, um eine gute Unterlage für die farblose Glasur zu bilden.

Die einzelnen Gruppen zeigen zahlreiche Übergänge untereinander und zum Glas, von welchem man über das Frittenporzellan zu den Tonwaren mit verglastem, nichtporigem, stahlhartem, hochgebranntem Scherben (Porzellan, unglasiert Biskuit, Steinzeug) zu den nicht gesinterten porigen Waren gelangt, die bei niedrigerer Temperatur gar werden, durch Stahl ritzbar und im Bruch nicht dicht, sondern durchlässig erscheinen: Steingut, Fayence, Töpfergeschirr und die unglasierten Tonröhren und Ziegel.

Nach der Klassifikation des oberrheinischen geologischen Vereins ist Tonzeug ein Scherben, der in glasurfreiem Zustande eine Stunde in Wasser gekocht und 24 Stunden in Wasser gelagert mehr als 5% Wasser aufnimmt, während Tongutwaren, feuerfeste Tonwaren und verschiedene Arten von Steingut weniger aufnehmen. Tonzeug sind demnach alle Steinzeugwaren, Steinzeugplatten und Porzellane. **(Baumat.-Markt 11, 1026.)**

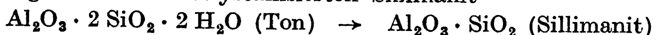
B. Kerl unterscheidet als Tongut mit den Unterabteilungen Baumaterial (z. B. Schamotte) und Geschirr (z. B. Steingut) die Produkte mit porösem, undurchsichtigem Scherben von dem Tonzeug, zu dem alle Tonwaren mit dichtem Scherben zu zählen sind. In dieser zweiten Gruppe

bildet wieder eine Abteilung mit nicht durchscheinendem Scherben: Baumaterial (z. B. Klinker) und Geschirr (z. B. Steinzeug), während die zweite Abteilung durch das Porzellan, das Tonzeug mit durchscheinendem Scherben ausgefüllt erscheint.

528. Allgemeines über Porzellan.

Nach zwei verschiedenen Auffassungen ist Porzellan entweder als ein mechanisches Gemenge von geschmolzenem Feldspat, unverändertem Quarz und durch Wasseraustritt erhärteter Tonsubstanz, bzw. als das Gemenge einer glasigen Grundsubstanz mit einem krystallisierten Silicat aufzufassen, das durch teilweise Auflösung des Quarzes und der Tonsubstanz in Feldspat entstanden ist. Richtiger ist die zweite Anschauung und weiter die Unterscheidung des hochgebrannten Hartporzellans, das aus einer glasigen Grundmasse besteht, die mit Luft, stark angegriffenem Quarz und nadelförmigen Sillimanitkryställchen ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) durchsetzt ist, vom niedriggeschmolzenen Weichporzellan, das aus nebeneinanderliegenden geschmolzenen Feldspatteilchen, teilweise angegriffenem Quarz und einem amorphen Silicat, wahrscheinlich entwässerter Tonsubstanz, besteht. Die wertvollen Eigenschaften des Porzellans stehen jedenfalls in innigem Zusammenhang mit der bei etwa 1300° erfolgenden Sillimanitbildung. **(A. Zoellner, Sprechsaal 1908, 471, 490, 504, 519 u. 533.)**

Die Umwandlung von Ton in krystallisierten Sillimanit



$$Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O\ (\text{Ton}) \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2\ (\text{Sillimanit})$$

gelingt übrigens erst im Kupolofen in Gegenwart von Koks, der die überschüssige Kieselsäure in nachfolgend zu Silicium verbrennendes Siliciumcarbid verwandelt. **(H. Sachse, Tonind.-Ztg. 44, 1003.)**

Der wesentlichste physikalische Vorgang bei der Porzellanbildung ist die bei 1150° unter Volumzunahme vor sich gehende Umwandlung des krystallisierten Feldspates in die amorphe Form. Das entstehende zähflüssige Feldspatglas löst bei längerem Erhitzen auf 1400° 14% der Tonsubstanz und 60—70% des Quarzes zu klarem Glase, wodurch sich das spezifische Gewicht der Porzellanmasse herabmindert und Schwindung um 12—18% (je feiner die Mahlung, desto höher die Schwindung) eintritt. Ein drittes wichtiges Moment bei der Porzellanbildung ist das Verhalten der in den Massebestandteilen stets in geringer Menge vorhandenen Eisen- und Titanverbindungen, die den Stücken, wenn man in oxydierendem Feuer, also bei genügender Luftzufuhr, trennt, einen gelblichen Ton verleihen. Man sorgt daher durch reduzierenden Kohlenbrand zwischen 900 und 1150° für die Bildung farblosen Eisenoxyduls, entfernt durch kurzen oxydativen Brand die abgelagerten Kohlenteilchen und hält dann das Feuer bis zum Schluß neutral oder höchstens schwach reduzierend, da starke oder zu lange währende Reduktion einen bläulichen oder grauen Scherben (niedrige Titanoxyde) erzeugt.

Für die Entstehung farblosen Porzellans ist die Fernhaltung eisenhaltigen Kaolins, Ausscheidung des Schlämmsandes und Verwendung der die färbenden Oxyde zersetzenden Pottasche für Masse und Glasur Bedingung. **(A. Nowák, Sprechsaal 1919, 104.)**

Gutes Porzellan (über Glasur siehe [557]) besitzt das spez. Gewicht 2,3—2,5, ist wasser- und in glasiertem Zustande auch bei 1300° noch gas-(vakuum-)dicht, beginnt sich bei 1300° in Form dünnwandiger Gefäße zu deformieren und neigt zum Unterschied von anderen keramischen Erzeugnissen nicht zur Glasurhaarrißbildung, da Masse und Glasur annähernd denselben Wärmeausdehnungskoeffizienten (0,25—0,5% von jenem des Glases) besitzen. Die Härte des Porzellans beträgt 7 Grade der Mohsschen Skala, seine Wärmeleitfähigkeit, jene des Silbers = 100 gesetzt, nur 0,04. Seine elektrische Leitfähigkeit ist äußerst gering, der Widerstand bei gewöhnlicher Temperatur wird mit $200 \cdot 10^{10}$ Megohm/cm angegeben, doch steigt die Leitfähigkeit schnell bei wachsender Temperatur, so daß sie bei 80° schon 300—400mal so groß ist wie bei gewöhnlicher Temperatur, bei Rotglut tritt Elektrolyse ein. 5 mm dichte Porzellanplatten werden mit Stromfunken von 55 000 Volt durchschlagen. Gegen Säuren, mit Ausnahme der Flußsäure, ist das Porzellan sehr beständig, Alkalien lösen besonders aus kalkreichen, weniger aus feldspatreichen Porzellanen allmählich Kieselsäure auf, schmelzende Alkalien zerstören Glasur und Masse. Die genannten Eigenschaften machen das Porzellan zu einem der wertvollsten Körper für die Technik, so zur Herstellung von Mühlen, chemischen Gerätschaften, Schutzrohren für Thermoelemente, elektrischem Isoliermaterial usw.

Die Grundzusammensetzung von Porzellan, weißem und dekoriertem Hartsteingut, farbig glasierter Ware (Majolika), Fliesenware weicht im allgemeinen nach Ross C. Purdy nicht weit von dem Verhältnis Ton : Quarz : Feldspat = 12 : 9 : 4 ab, die verschiedenen Produkte werden weniger durch die abweichende Zusammensetzung der Grundmasse als vielmehr durch die Kombination verschiedener Sorten der Rohmaterialien und durch die Art der Verarbeitung bestimmt.

Man unterscheidet: Hart-, Weich- und Biskuitporzellan. Hartporzellan enthält als Hauptbestandteil der Masse Kaolin, Weichporzellan neben diesem mehr Flußmittel, es sintert und schmilzt dementsprechend niedriger. Im Zusammenhang mit dem Feldspatgehalt steht auch, daß das Hartporzellan weniger transparent, Weichporzellan hingegen leichter dekorierbar ist, so daß dieses von den Manufakturen in Berlin und Sèvres ausschließlich verwendet wurde, bis die Arbeiten der Kopenhagener Manufaktur zeigten, daß sich auch Hartporzellan zur Unterglasur-

malerei eignet. Auch **Th. Hartwig** empfiehlt, um an Kohle zu sparen, an Stelle der harten Geschirrmassen, die in gleicher Schönheit herstellbaren Weichporzellanwaren für SK 7—9 herzustellen. **(Sprechsaal 53, 363.)**

Über Masse- und Glasursätze, die schon bei SK 11 Luxusporzellan von besserer Qualität ergeben, als die wie üblich bei SK 12—13 gebrannten Porzellane, siehe **Th. Hertwig-Möhrenbach, Keram. Rundsch. 21, 491.**

Unglasierte Porzellansorten sind als Biskuit-, Parian- und Statuettenporzellan bekannt. Dem kurz zusammengefaßten Fabrikationsgange nach verfährt man zur Herstellung der verschiedenen Porzellane, die ihre Transparenz den geschmolzenen Flüssen (Feldspat, Quarz und Kalk) verdanken, in der Weise, daß man die fein gemahlenen, zu steifen Massen gepreßten Versätze zuerst in geformtem und lufttrockenem Zustande bei 960° dem sogenannten Verglühbrande aussetzt, der den Gegenständen die nötige Widerstandskraft zum Glasieren verleiht. Das Glasieren erfolgt in der Weise, daß man die Gegenstände in einen aus Porzellanmasse und größeren Mengen Fluß hergestellten Glasurbrei eintaucht und sie sodann im Glattbrand bei 1300—1600° gar brennt. Je nach den Eigenschaften der erhaltenen Produkte kennzeichnet man dann die verschiedenen Porzellansorten: das englische oder Knochenporzellan, das französische oder Frittenporzellan und schließlich das Segersche Weichporzellan, das sich durch seine höhere Durchsichtigkeit und seinen niedrigeren Glattbrand (nicht über 1200°) vom Hartporzellan unterscheidet. Das englische Porzellan ähnelt dem Segerschen Porzellan und unterscheidet sich vom Hartporzellan dadurch, daß man es zuerst gar brennt und dann mit einer Borsäure-, Barit- oder Bleiglasur glasiert, die bei etwa 1000—1100° eingebrannt wird. Französisches Weichporzellan ist übrigens eher als schwerschmelzendes undurchsichtiges Glas zu bezeichnen, da es ohne Zusatz des unschmelzbaren, die Undurchsichtigkeit des Porzellans verursachenden Kaolins hergestellt wird.

Besondere örtlich vorkommende Rohstoffe liefern Spezialporzellansorten. So erhält man z. B. aus einem schlesischen, bei SK 13 schmelzenden Kieselschiefer, der rund 70% Kieselsäure, 18% Tonerde und 10% Kalk enthält, mit dem gleichen Gewicht Kaolin ein grünlich durchscheinendes Porzellan, das man am besten mit einer Glasur aus 38 Tl. Quarz, 20 Tl. Feldspat, 17 Tl. Kaolin, 16 Tl. Porzellanscherben und 9 Tl. Marmor versieht. **(D. R. P. 150 160.)**

Über die Feldspatgewinnung Englands 1913—1919 siehe **Chem.-Ztg. 1922, 193, und Tonind.-Ztg. 1921, 442.**

529. Weichporzellansorten, Biskuit.

Die schon bei SK 7—10 = 1230—1300° garbrennenden Weichporzellane, zu denen auch das Sèvresporzellan des 18. Jahrhunderts gehört, enthielten damals gar kein Kaolin, sondern bestanden aus einer glasartigen Fritte von 60 Tl. Sand, 22 Tl. Salpeter, 7 Tl. Kochsalz und je rund 8 Tl. Soda, Gips und Alaun, von der 75 Tl. mit 17 Tl. Kreide und 8 Tl. Kalkmergel nebst etwas Leim vermahlen und bildsam gemacht wurden. Die roh gebrannten, mit einer Bleiglasur überzogenen Stücke wurden dann bei niedriger Temperatur zum zweiten Male gebrannt. Heute bestehen die Weichporzellane aus weißbrennenden flußmittelreichen Tonen und Kaolin. Parian- oder Elfenbeinporzellan erhält seinen gelblichen Ton durch Brennen im Oxydationsfeuer; das ebenfalls hierher gehörige englische Knochenporzellan enthält als wesentlichen Bestandteil neben dem Cornish-stone (englischer Kaolin) 41—50% Knochenasche.

Zur Herstellung altenglischen Knochenporzellanes werden nach Sprechsaal 1902, 1122 26 Tl. Knochenaschenpulver, 14 Tl. Lynnsand und 2 Tl. Pottasche gemischt, geformt und im scharfen Biskuitbrandfeuer gefrittet; zur Masse verwendet man 40 Tl. dieser Fritte und 20 Tl. Chinaclay. Die Glasur besteht aus einer Fritte von 40 Tl. Borax, 40 Tl. Lynnsand, 42 Tl. Feldspat, 24 Tl. Cornish-Stone und 16 Tl. Kalkspat, von der man 46 Tl. mit 15 Tl. Cornish-Stone und 15 Tl. Bleiweiß auf der Mühle mischt und mahlt.

Über Herstellung von Horn- und Beinimitation aus entsprechend getonten Porzellan- oder Steingutmassen, z. B. einer Elfenbeinmasse aus 20 Tl. böhmischem, 23 Tl. gebranntem Kaolin, 22 Tl. Quarz und 5,5 Tl. Knochenasche mit einer Boraxfritte als Glasur siehe **Sprechsaal 1884, 521.**

In Sprechsaal 1884, 213 u. 252 wird empfohlen, zur Herstellung eines gelblichen, sogenannten „Elfenbeinporzellans" Titansäure als Farbstoff zu verwenden. Es genügt, einem Versatz von 250 kg Masse 0,5 kg Rutil zuzusetzen, um zu einem hellen Elfenbeinton zu gelangen; dabei ist Bedingung, daß die Porzellanmasse rein weiß und eisenfrei ist. Statt des Rutils kann man auch geringe Mengen Manganoxyd oder Nickeloxyd zufügen, die jedoch etwas bräunlichere Töne geben.

Die nur einmal gebrannten ostasiatischen Weichporzellansorten (Eierschalenporzellan) erhält man aus örtlich vorhandener flußmittelreicher Porzellanerde. Diesen japanischen Sorten nachgebildet ist das Segersche Weichporzellan, bestehend aus 25% Lötheiner Ton, 30% Feldspat und 45% Quarz, das durch Brennen im Oxydationsfeuer einen zarten Cremeton annimmt. Das Berliner Feldspat-Weichporzellan enthält auf 60 Tl. Feldspat, 10 Tl. plastischem Ton und 30 Tl. Zettlitzer Kaolin.

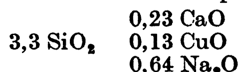
In Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 572 findet sich eine ausführliche Abhandlung von **Ch. Lauth und G. Dutailly** über Porzellan und Glasuren. Die Masse für Sèvresporzellan besteht nach diesen Autoren aus 49,02 Tl. Sand von Fontainebleau, 16,66 Tl. Kreide, 6,86 Tl. weißer Erde von Dreux

und 27,45 Tl. des Stas'schen Glases, das man aus 77 Tl. Sand, 8,5 Tl. Soda, 16,5 Tl. Salpeter und 18,40 Tl. Kreide erhält.

Nach **Sprechsaal 1890, 941** soll jedoch die bei 1300—1400° garwerdende Sèvresporzellanmasse aus 26,4% Quarz, je 19% Natron- und Kalifeldspat und 35,6% Kaolin von St. Yrieix bestehen.

Nach einer Mitteilung im **Württembg. Gewerbebl. 1853, Nr. 6, 7** enthielt die Grundmasse für Porzellanschreibtafeln in 100 Tl.: 37,86 Tl. Kieselerde, 47,22 Tl. Tonerde, 14,64 Tl. Natron, war also ähnlich zusammengesetzt wie das aus 59,6 Tl. Kieselerde, 35,0 Tl. Tonerde, 1,8 Tl. Kali und 2,4 Tl. Kalk bestehende Sèvresporzellan.

Nach Untersuchungen von **Le Chatelier** liegt auch in einigen Bruchstücken hieroglyphenbedeckter Miniaturbildsäulen aus dem alten Ägypten echtes Weichporzellan von der Zusammensetzung: 88,6% Kieselsäure, 1,4% Aluminiumoxyd, 0,4% Eisenoxyd, 2,1% Kalk, 5,8% Natron und 1,7% Kupferoxyd vor, also ein Weichporzellan, wie es in Sèvres heute noch erzeugt wird und durch Brennen einer Mischung von 55% griechischem Sand, 5% weißem Ton und 40% blauem Glas in oxydierender Atmosphäre bei höchstens 1050° (bei 1200° wird die Masse grünlich) nachgeahmt werden kann. Das blaue Glas entspricht der Zusammensetzung

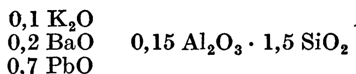


$$3{,}3\ SiO_2 \quad \begin{matrix} 0{,}23\ CaO \\ 0{,}13\ CuO \\ 0{,}64\ Na_2O \end{matrix}$$

und wird aus 66% Sand, 8% Calciumcarbonat, 22% calcinierter Soda und 4% Kupferoxyd erzeugt. Die wenig plastische Gesamtmasse wird durch Zusatz von wenig Harzseifenlösung bildsamer. In reduzierender Atmosphäre geht die blaue Farbe durch Bildung von Kupferoxydul ganz oder zum Teil in Rot über. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 519.)**

Zur Darstellung von Porzellan aus den elementaren Bestandteilen verschmilzt man 28 Tl. Feldspat, 25 Tl. Quarz, 45 Tl. Zettlitzer Kaolin und 2 Tl. Knochenasche bzw. ein Gemenge von 28 Tl. Feldspat, 46 Tl. Quarz, 27,8 Tl. Aluminiumhydroxyd und 2 Tl. Knochenasche, dem man zur Erzielung größerer Plastizität etwas Roggenmehl beigibt, und erhält in beiden Fällen beim Brennen die gleiche Art von Weichporzellan. Dasselbe Resultat wurde auch erzielt, wenn der Feldspat als künstlich dargestellte Fritte von 16 Tl. Aluminiumhydroxyd, 7 Tl. Kaliumcarbonat, 10 Tl. Kaliumnitrat und 36 Tl. Sand von Hohenbocka den übrigen Bestandteilen des Versatzes beigemischt wurde. Auch in Glasuren konnte **H. Bollenbach** einen Teil der Tonsubstanz durch äquivalente Mengen Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure ersetzen und so Glasuren erhalten, die sich von den Kaolinglasuren nicht unterschieden. **(Sprechsaal 1908, 332.)**

Zur Herstellung von Fluoritporzellan ist u. a. eine Masse folgender Zusammensetzung geeignet: 28% Tonsubstanz, 2,5% Quarz, 63,5% Feldspat, 6% Flußspat. Der Versatz lautet: 21,5% Zettlitzer Erde, 9% geschlämmter Hallescher Ton, 63,5% Feldspat, 6% Flußspat. Wird diese Masse bei SK 2 gebrannt, so entsteht ein transparentes und gesintertes Produkt. Eine passende, blanke Glasur zu diesem Scherben ist:



$$\begin{matrix} 0{,}1\ K_2O \\ 0{,}2\ BaO \\ 0{,}7\ PbO \end{matrix} \quad 0{,}15\ Al_2O_3 \cdot 1{,}5\ SiO_2$$

Versatz: 55,9% Feldspat, 39,4% kohlensaurer Baryt, 159,6% Mennige, 12,9% Zettlitzer Kaolin, 48,0% Borsäure. Zur Mühle: 340,0% Fritte, 25,8% Zettlitzer Kaolin. Weitere zahlreiche Rezepte und Angaben bringt **E. Berdel** in **Sprechsaal 1910, 75.**

H. Stein empfiehlt in **Sprechsaal 1888, 843** als leichtflüssige Feldspatporzellanmasse ein Gemenge von 230 Tl. Sennewitzer Kaolin, 168 Tl. Ton von Großalmerode, 297 Tl. Feldspat und 305 Tl. Quarz.

Nach **H. Stein, Sprechsaal 1899, 153** besteht ein Porzellansatz für niedere Gartemperatur (SK 13) aus 45 Tl. Zettlitzer Kaolin, 29 Tl. Quarzsand und 26 Tl. norwegischem Feldspat; eine Masse, die aus 13 Tl. desselben Kaolins, 45 Tl. Sand, 27 Tl. Feldspat und 15 Tl. braunem Löthainer Ton besteht, ist schon bei SK 9—10 gar gebrannt.

Eine gute Porzellanmasse besteht nach **G. C. Müller, Sprechsaal 1903, 1557** aus 52,5 Tl. Kronacher Sand (bestehend aus 62,52% Quarz, 29,09% Feldspat und 29,09% Ton) und 47,5 Tl. Zettlitzer Kaolin. Man brennt bei SK 13 und verwendet zur Glasur einen Versatz, der aus 45 g Glühscherben, 20 g Feldspat, 15 g Quarz und 20 g Marmor besteht. Weitere Vorschriften im Original.

Zur Herstellung einer sehr billigen Porzellangießmasse verwendet man nach **Sprechsaal 1911, 212** ein Gemenge von je 36 Tl. böhmischem und Halleschem Kaolin, 115 Tl. Neuhäuser Sand und 2 Tl. Kalkspat oder Schlemmkreide. Die Garbrandtemperatur beträgt SK 11. Weitere 3 Vorschriften im Original.

Eine feinkörnige marmorähnliche Biskuitmasse hat nach **Sprechsaal 1902, 813** die Zusammensetzung 50 Tl. Kaolin, 35 Tl. Feldspat und 15 Tl. Quarz, während eine im Feuer besonders standhafte Masse durch Vermischen von 46,25 Tl. Kaolin, 38,5 Tl. Feldspat und 15,25 Tl. Quarz erhalten wird.

Eine weiße, transparente Biskuitgießmasse, die im Feuer gut steht und bei SK 10—11 gar brennt, wird nach **Sprechsaal 1911, 355** erhalten aus 25 Tl. Börtewitzer und 20 Tl. Zettlitzer Kaolin, 35 Tl. Neuhäuser Sand und 20 Tl. norwegischem Feldspat. Eine geeignete, glänzende, gut ausfließende Glasur besteht aus 45 Tl. Glühscherben, 20 Tl. norwegischem Feldspat, 10 Tl. Quarz und 25 Tl. Marmor.

Weiße, durchscheinende Biskuitmassen erhielt **Weißkopf** nach **Sprechsaal 1874, Nr. 20,** und zwar sattes mattes Biskuit aus 1 Tl. Ton, 6 Tl. Feldspat; durchscheinendes Biskuit aus 1 Tl. Ton, 8 Tl. Feldspat und 0,25 Tl. Knochen; Perlmasse aus 1 Tl. Ton, 9 Tl. Feldspat und 0,6—0,7 Tl. Knochen.

Nach **H. Seger, Tonind.-Ztg. 1892, 359** wird die außerordentlich transparente, schwach gelblich getönte Kopenhagener Biskuitmasse für SK 8—10 hergestellt aus 45 Tl. schwedischem Feldspat, 54 Tl. Zettlitzer Kaolin und 1 Tl. Marmor. Zweckmäßig schmilzt man einen Teil der Masse im Glutfeuer, mahlt, vermischt im Verhältnis von 30 Tl. zu 70 Tl. obiger Masse, verschmilzt wieder und erreicht so eine geringere Neigung des Satzes zum Austreten der Nähte; die mit dieser Masse hergestellten Biskuitfiguren sind sehr schön und dem feinkörnigen Marmor ähnlich. Eine schon bei SK 8 vollständig geschmolzene Mischung wurde aus 65,5 Tl. Feldspat, 1,5 Tl. Marmor und 32 Tl. Zettlitzer Kaolin gewonnen. Ähnliche Eigenschaften hatte eine oberflächlich ebenfalls mattbleibende Masse aus 68 Tl. Feldspat und 32 Tl. Kaolin.

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1892, 642** werden Porzellanblumen für Lampenschirme, die durchscheinend und schwach elfenbeinfarbig getönt sein sollen, aus einem Satze hergestellt, der auf 20 Tl. reinen Quarzsand 2 Tl. Kalkspat und je 15 Tl. Feldspat und Kaolin enthält. Die Masse wird fein gemahlen mit Sirup oder Tragant in bildsame Form gebracht, worauf man, um den Blumen nach dem Formen mehr Halt zu geben und um sie besser reinigen zu können, nach dem Rohbrande eine Glasurmasse aufstäubt, die aus 12 Tl. reinem Quarzsand, 10 Tl. Feldspat, 6 Tl. Kalkspat, 3 Tl. Porzellanscherben und 3 Tl. calciniertem Kaolin besteht.

Über Herstellung von Porzellanblumen siehe ferner **Sprechsaal 1895, 186.**

530. Hartporzellan (Isolatoren); porzellanartige Massen (Asbest, Baryt usw.).

Die Herstellung von Porzellanisolatoren für die Elektrotechnik beschreibt **W. Weicker** ausführlicher in **Sprechsaal 1912, 609, 623 u. 639.**

Über Zerstörungserscheinungen an Porzellanisolatoren siehe **Grimm, Chem.-Ztg. 1920, 654.**

Nach **E. Rosenthal** besitzt das bei SK 16 vollständig gar gebrannte Berliner Porzellan die beste Isolationsfähigkeit gegen den elektrischen Strom. Versuchsplatten von 2,5 mm Dicke zeigten einen Widerstand gegen Durchschlagsspannung von 40 000 Volt, während diese Zahl auf 35 000 herabgemindert wurde, wenn das Porzellan bei SK 10 nicht gar gebrannt war. Die elektrische Isolierfähigkeit ist im allgemeinen von der chemischen Zusammensetzung nur insofern abhängig, als extrem hoher Feldspatzusatz die Durchschlagsspannung wesentlich herabsetzt. Da auch die mechanischen Eigenschaften des Porzellans mit annähernd gleichem Gehalt an Kieselsäure und Feldspat die besten sind, und die Temperaturbeständigkeit bei gleichem Tongehalt mit zunehmendem Feldspat- und abnehmendem Quarzgehalt ebenfalls abnimmt, könnte bei der Zusammensetzung solcher Massen durch Verringerung des Feldspatzusatzes gespart werden, ebenso durch Verwendung eines billigeren Tones, selbst wenn der Scherben sich nicht mehr rein weiß brennt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 598.**)

Nach Beobachtungen von **Ch. E. Henderson** und **G. O. Weimer** sind gewisse Porzellansorten bei niedrigen Temperaturen elektrische Isolatoren, bei höherer Temperatur jedoch Leiter des elektrischen Stromes. **(Keram. Rundsch. 20, 492.)**

Für die Herstellung von Porzellanmassen für Hochspannungsisolatoren gilt, daß deren Widerstandsfähigkeit gegen den elektrischen Strom direkt proportional der Dicke des Porzellankörpers ist, daß ferner der molekulare Ersatz des Kalifeldspates durch Natronfeldspat diese Widerstandsfähigkeit vergrößert, während der Ersatz von plastischem Feuerton Nr. I durch Steinzeugton die Garbrenntemperatur und zugleich das elektrische Isolationsvermögen herabsetzt. Feldspatfreie, durch Kalk zum Sintern gebrachte Scherben kommen für elektrische Isolierporzellane nicht in Betracht. Eine besondere Beeinflussung der Verwendbarkeit des Materiales durch rasches oder langsames Brennen und Abkühlen wurde nicht festgestellt, sofern diese Prozesse nicht Blasen, Risse oder sonstige Fehler erzeugt hatten. **(B. S. Radcliffe, Sprechsaal 46, 366.)**

In neuerer Zeit werden Hochspannungsisolatoren auch mit Erfolg aus Pressglas erzeugt [486].

Über Herstellung der Porzellan-Freileitungsisolatoren nach dem Drehverfahren, der kleineren, für Massenfabrikation geeigneten elektrotechnischen Porzellanartikel, nach dem Preß- oder Stanzverfahren, die Erzeugung langer, glatter, gezogener Rohre und die Erzeugung elektrotechnischer Gegenstände nach dem selten angewendeten Gießverfahren siehe **B. Weicker, Sprechsaal 45, 609, 625 u. 639.**

Die trockene Masse wird in einem Konoidkollergang mit selbsttätiger Absiebung gemahlen und fällt dann in die Mischmaschine, wo ihr das erforderliche Wasser und Öl in Form eines feinen Sprühregens zugesetzt wird. Die gleichmäßig durchfeuchtete Masse wird nun gepreßt. Für Stanzartikel, bei denen es auf große Genauigkeit ankommt, wendet man die viel schwierigere Trockenpressung an, da sie dadurch dichter werden und größere Isolierfähigkeit erhalten. Über die zum Stanzen der Isolationsartikel geeigneten Maschinen siehe die Arbeit von **E. Richter** in **Keram. Rundsch. 22, 241.**

Zur Herstellung von Porzellan für elektrische Zwecke aus einem Ansatz, der der Formel


$$0{,}25\ RO \cdot Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2$$

entspricht, wird als bestes Flußmittel Bariumoxyd allein oder in Kombination mit Kaliumoxyd oder noch besser die Kombination von Magnesiumoxyd und Natriumoxyd verwendet. Die elektrische Widerstandsfähigkeit der erhaltenen Porzellanisolatoren ist am höchsten bei den genügend oder etwas überfeuerten Proben, bei nicht gargebrannten und überhitzten Massen wird sie geringer. **(Sprechsaal 1909, 76.)**

Zur Herstellung elektrischer Isolatoren aus Porzellan setzt man der Masse Ziegeltone zu, deren Schmelzpunkt so tief liegt, daß sie bei der Brenntemperatur des Porzellanes flüssig werden und die Poren der Masse ausfüllen. Zugleich verarbeitet man die Verbundmasse mit wasserlöslichen Ölen oder Fetten und setzt, um deren Zersetzung bei längerer Lagerung der Masse zu verhindern, antiseptische Stoffe zu. Die bisher für Porzellanisolatoren verwendeten hochwertigen Massen werden durch dieses Verfahren sehr verbilligt und man erhält Produkte, die nicht reißen und springen, einen transparenten, speckigen Scherben zeigen und eine bis zu 100% gesteigerte Isolierfähigkeit besitzen. **(D. R. P. Anm. B. 60 721, Kl. 80 b.)**

Die Zerstörungserscheinungen an Hochspannungsisolatoren sind nach **Endell** lediglich eine Folge der verschiedenen Wärmeausdehnungen des Porzellans und des Zementkittes, die sich wie 1 : 4 verhalten, und nicht, wie man bisher annahm, auf die schlechte Beschaffenheit des als Kitt verwendeten Portlandzementes zurückzuführen. **(Zement 1919, 631.)**

Die für elektrotechnische Artikel viel verwendete Steatit-Porzellanmasse wird nach **Sprechsaal 1912, 78** für eine Brenntemperatur von SK 13—14 z. B. hergestellt aus einem Versatz, der 20 Zettlitzer Kaolin, 10 Steingutton, 18 Quarz, 16 Feldspat, 12 Steatit (Speckstein) und 6 Glühscherben enthält, während die zugehörige Glasur aus 28 Glattscherben, 32 Feldspat, 26 Quarz, 6 Zettlitzer Kaolin und 5 Dolomit besteht.

Zur Herstellung von Hartporzellan, besonders für Geschoßzünder, mischt man die Masse, um ihr ein dichteres und gleichmäßigeres Gefüge zu verleihen, vor der Pressung mehrmals unter Ölzusatz. Das Öl dient bis zum Einbrennen als Bindemittel und erleichtert die Entfernung des gepreßten Zünderkörpers aus der Matrize. **(D. R. P. 298 480.)**

Zur Herstellung von Perlen und Knöpfen geht man von durchscheinenden, farbigen oder farblosen Versätzen aus und unterscheidet je nach den Grundstoffen Achatmassen oder Straßmassen, von denen die ersteren aus einer Mischung von durch Säurebehandlung von Eisen befreitem Feldspat mit wenig phosphorsaurem Kalk, die anderen aus reinem Feldspat bestehen. Die mittels Milch geformte Masse wird dann gepreßt bzw. ausgestanzt, worauf man die einzelnen Teile im Muffelofen brennt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1852, 503.)**

Die Färbung der Masse geschieht teils durch Kobaltoxyd, gemischt mit Zinkoxyd, Chromoxyd, grau mit Nickeloxyd, braun mit chromsaurem Eisenoxyd usw. (Vgl. **O. Parkert, Sprechsaal 1911, 470.)** Man verwendet z. B. 5 Tl. Kobaltoxyd für 95 Tl. Masse zur Erzielung eines schönen Lichtblau, ebenso Chromoxyd für ein wenig transparentes Grün, Nickeloxyd für grünliche Bronzetöne, Nickel- und Kobaltoxyd für Olivgrün; 6 Tl. Eisenoxyd und 3—4 Tl. Kobaltoxyd oder 10 Tl. Kupferoxyd geben schwarz gefärbte Knöpfe. Nach **Sprechsaal 1884, 368** kann man zur Herstellung von Achatmasseknöpfen auch von einem Produkt ausgehen, das man durch Fritten von 33% Quarzsand, 65% Knochenerde und 2% Pottasche erhält. Nach dem Glasbrande setzt man noch etwas Kaolin zu. Vgl. **Töpferztg. 1872, Nr. 25.**

Nach einem alten Verfahren vermeidet man das Schwinden kleiner Porzellanstücke, z. B. Porzellanknöpfe, dadurch, daß man die Masse nicht naß formt, sondern die Pulver von trockenem Ton, feinem Sand und Feldspat unter sehr starkem Druck in Metallformen preßt und diese an und für sich gegen mechanische Einflüsse widerstandsfähigen Massen dann brennt. Gefärbte Knöpfe werden in stark oxydierendem Feuer gebrannt, wodurch die Entwicklung der meisten Farben begünstigt wird. Vorschriften zur Herstellung von Straß-, Achat- und Porzellanknopfmassen finden sich in **Sprechsaal 1884, 368.**

Zur Herstellung des Asbestporzellans, das ein vorzügliches Filtermaterial darstellt, formt man geschlämmten Asbest mit Wasser und brennt ihn bei hoher Temperatur zu einer harten, widerstandsfähigen Masse. **(G. Hinard,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 361.)** Man kann aus der Masse recht komplizierte Gegenstände anfertigen und vermag das Asbestporzellan auch durch Vermittlung eines Emails mit Metallen zu verbinden. Magnesia und Talkum lassen sich auf die gleiche Weise keramischen Zwecken zuführen.

Über Herstellung von Asbestporzellan (bei etwa 1400°), Asbestbiskuitporzellan (1650°) und Asbestglas (bei 1800° und mehr) siehe **F. Garros** (Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1905, 349**). Das Asbestporzellan eignet sich seines geringen elektrischen Widerstandes wegen vor allem für elektrotechnische Zwecke, oder nach **F. Garros,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1891, 791,** wegen seiner Feinporigkeit auch als Filtermaterial für Wasser, Wein, Säuren usw. Das Produkt wird in einfacher Weise erhalten durch Brennen einer aus wässerigem Asbestteig hergestellten, geformten Masse.

Eine Isoliermasse für elektrische Schalter u. dgl. wird nach **D. R. P. 339 830** aus 65 Tl. magerem Großalmeröder Töpferton, 25 Tl. rotem Bolus und 10 Tl. Silbersand erbrannt.

Zur Herstellung wetter- und säurefester Tongegenstände, die sich auch polieren lassen und als Ersatz für Marmorgegenstände gehen können, wird nach **D. R. P. 72475** bis zur Schwindfreiheit geglühter schwefelsaurer oder kohlensaurer Barit gemahlen und mit Alkalisalzen bzw. unter Zusatz von Tonerde gefrittet. Man erhält so eine porzellanartige Masse (Baritporzellan), die wie gewöhnliche Porzellanmasse durch Zusatz verschiedener Metallsalze in üblicher Weise gefärbt werden kann.

Zur Herstellung von marmorähnlichem Porzellan mischt man weiße und bunte bröcklige Porzellanmasse mit einem Gemisch von Steinöl und Rübol, preßt das Gemenge in Stahlformen und brennt die Formlinge. **(D.R.P. 24 153.)**

Nach **Th. Hertwig, Keram. Rundsch. 1912, 289** erhält man durch Ersatz des Kalifeldspates in Porzellanmassen durch äquimol.Mengen Zink- und Magnesiaspat bei SK 14 ein außerordentlich reines, die besten Marken an Weiße übertreffendes Porzellan. Man verwendet beispielsweise zu einem Versatz von 48 Zettlitzer Kaolin, 50 trockenem Tirschenreuther Pegmatit, 0,5 norwegischem Spat, 0,5 Magnesit und 0,5 Zinkoxyd eine Glasurmischung, die aus 232 Tl. Glattscherben, 75,5 Tl. Wunsiedler Kalkspat, 10,77 Tl. Zinkoxyd, 57,2 Tl. gebranntem Chinaclay und 222,66 Tl. geglühtem Quarz besteht.

Nach **D. R. P. 78677** können die Silicate, die man nach **D. R. P. 66055** durch Fällung von Metallsalzlösungen mit Wasserglas oder Boraxwasserglas erhält, auch direkt zur Herstellung von Ton-, Porzellan- und Glaswaren benützt werden, wenn man sie allein oder gemischt, event. auch unter Zusatz von Fluß- und Magerungsmitteln gießt oder als plastische Masse mit Hilfe bindender Stoffe (Seife, Leim) in üblicher Weise verarbeitet.

Zur Herstellung porzellanartiger Tonwaren mischt man die rohen Tone nach **D. R. P. 54210** mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlormagnesium und brennt die geformten Waren in feuchtem Zustande.

Eine leicht flüssige, porzellanartige, standfeste, gegen Temperaturwechsel beständige keramische Masse erhält man durch Verschmelzen von 100 Tl. Sand, der zum Teil durch Asche, Schlacke oder Silicatgestein ersetzt werden kann, 30 Tl. calcinierter Soda, 50 Tl. gebranntem Kalk und 100 Tl. Flußspat bei einer Temperatur, die nicht bis zur Verdampfung des Fluorides führt. Die gießbare, leicht färbbare, getrübt undurchsichtige Masse eignet sich für Kochgefäße, Isolatoren und elektrotechnische Artikel. **(D. R. P. 332 578.)**

531. Steinzeug: Flüssigkeitsdichte Waren.

Neben dem Porzellan gehört in die Reihe der keramischen Erzeugnisse mit verglastem Scherben noch das Steinzeug (Klinkerware), das ist gesinterter, scharfgebrannter Ton, dessen dichter, für Säuren und Alkalien undurchlässiger Scherben feinkörnigen Bruch zeigt. Die Glasur ist auf chemischem Wege erzeugte Salzglasur, die schon dem Aussehen nach das äußere Kennzeichen des Steinzeuges bildet.

Der Scherben brennt zwischen 1200—1300° sehr hart, wasserundurchlässig, nicht durchscheinend gar, er ist meist blaugrau, gelblich oder bräunlich gefärbt. Aus Steinzeug werden große Gegenstände für die Industrie angefertigt, die in der Herstellung aus Porzellan, dem die Masse sonst sehr ähnelt, zu teuer wären. Die Wedgewood-Erzeugnisse des 18. Jahrhunderts gehören hierher, ebenso wie die heute von derselben Firma gefertigte Jasperware, Zierstücke, die weiße Relieffiguren auf bleuem Grunde zeigen. Als Rohstoff für Steinzeug dienen weißbrennende feuerfeste geschlämmte Tone zu 40—50%, neben Kaolin und Feldspat, für gröbere Erzeugnisse örtlich vorkommende Tone, die leicht sintern und schwer schmelzen. Hierher gehören die altdeutschen Geschirre (Höhr bei Koblenz), vor allem aber die für die chemische Industrie außerordentlich wichtigen groben Steinzeugwaren, Säurebassins, Retorten, Kühlschlangen, Säurepumpen, Hähne, sanitäre Artikel von oft sehr großen Dimensionen und ferner die Steinzeugfußbodenfließen von Art der Mettlacher Platten, sowie die hartgebrannten Ziegelsteine, die Klinker. Die Bunzlauer, außen mit brauner alkalireicher Lehmglasur, innen mit bleifreier Feldspat-Kreideglasur versehenen Geschirre werden ohne Kapseln in einmäligem starken Brande bei SK 5—9 erzeugt; sie bilden den Übergang zum Steingut und zu den gemeinen Töpferwaren.

Über Herstellung von Steinzeugwaren und die rationellste Zusammensetzung der Masse aus 40—50% Ton, 35—45% Quarzsand oder Schamotte und 20—7% Feldspat siehe **W. Breitwieser, Keram. Rundsch. 23, 201, 221 u. 233.**

Zur Herstellung sanitärer Spülwaren kommen als Hauptbestandteil plastische und bei SK etwa 8—9 dichtbrennende Tone in Betracht. In **Keram. Rundsch. 20, 309, 321 u. 334** bespricht **K. Jacob** die Zubereitung der Massen und Glasuren ebenso wie eine Anzahl Gießeinrichtungen und den Gang der Gießarbeit. Nach einer älteren Angabe wurde das sog. Gesundheits-(Sanitäts-) Geschirr aus einer Masse, bestehend aus 46 Tl. Porzellanerde, 37,5 Tl. Ton, 16,5 Tl. Feldspat mit einer Glasur, enthaltend 42 Tl. Sand, 33 Tl. Porzellanerde, 13 Tl. ungebranntem Gips, 12 Tl. unglasierten Porzellanscherben, angefertigt. **(Dingl. Journ. 182, 174.)**

Einkochkrüge aus Steinzeug, die gläserne Gefäße ersetzen sollen, müssen zur Erhaltung völliger Flüssigkeits- und Keimundurchlässigkeit aus sehr gut gesintertem Scherben hergestellt werden. Man muß demnach die richtige Materialmischung, die vor allem fette Tone, aber keine kalkhaltigen Flußmittel (Schlämmkreide, Flußspat, Hochofenschlacke) und kein Eisen in Form porenerzeugender, scharfer Magnetitteilchen enthalten soll, bei SK 2—6 gut brennen. Am besten

erhält der fette Ton zwischen 10—20% Verdichtungsmittelzusatz wie z. B. Feldspat oder Porphyr, Granit, Phonolith, Basalt, Bimsstein usw. Man brennt entweder in einem Brand mit Salzglasur oder im Rundofen mit gewöhnlicher Glasur. Glasierte Einkochkrüge aus gelbem Steinzeug erhalten meist gefrittete Steingutglasuren. Vorschriften zur Herstellung der Mischungen und Glasurversätze bringt **E. Berdel** in **Keram. Rundsch. 20, 219.**

Über Herstellung hohler, gesinterter Riemchensteine, die an einer Fläche mit Salzglasur versehen, an den übrigen Flächen aber unglasiert und rauh sind, siehe **D. R. P. 287 359.**

Über keramische Kochgeschirre siehe **E. Tuschhoff, Keram. Rundsch. 28, 380.**

Die Herstellung von Steinzeugrohren beschreibt **J. Mangers** in **Tonind.-Ztg. 1917, 783 u. 821,** jene der Drainröhren **C. Schimm** in **Tonind.-Ztg. 36, 1929.**

532. Säurebeständiges („chemisches") Steinzeug, Behälter- und Mörtelmaterial.

Über säurebeständiges Steinzeug siehe **E. Wille, Tonind.-Ztg. 40, 704.**

Die Herstellung säurebeständiger Bodenbelagsplatten aus gesintertem Tonmaterial und Eisenklinkern beschreibt **E. Lauser** in **Keram. Rundsch. 1921, 82.**

Über säurefeste Steine, ihre Herstellung und die Anforderungen, die man seitens der chemischen Fabriken an sie stellt, siehe **Remark, Tonind.-Ztg. 1897, 543.**

Die Verfahren zur Herstellung säurefester Gefäße beschreibt **O. Kausch** in **Chem. Apparatur 1920, 76.**

Die Frage nach der Ursache der Säurebeständigkeit keramischer Waren ist überhaupt noch nicht geklärt. Man weiß z. B. noch nicht, wie sich Réaumurporzellan verhält, ein Glas, das bei der Herstellung längere Zeit auf Temperaturen nahe dem Erweichungspunkt erhitzt wird, so Undurchsichtigkeit erlangt und einen steinzeugartigen Bruch erhält. Jedenfalls kann man aus dem Verhalten von Glas, das unvollkommen geschmolzen sehr säureunbeständig ist, nicht auf die Eigenschaften von Steinzeug schließen, das hohe Säurebeständigkeit zeigt. **(E. Mahring, Tonind.-Ztg. 40, 802.)**

Steinzeug bekleidet auch im Vergleich zu dem säureunbeständigen Tongut eine Ausnahmestellung und eignet sich daher besonders für die chemische Industrie und für Kanalisationseinrichtungen. Einen im höchsten Grade dichten Scherben und gute Temperaturbeständigkeit soll die Hoffmannsche Steinzeugmasse besitzen, die sich besonders für die Leitung von sauren Gasen bewährt hat. **(P. Rohland, Baumaterialienmarkt 13, 865.)**

Über die Erzeugung chemischer Apparate aus Steinzeug siehe auch die Arbeit von **C. Schärtler** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 728.**

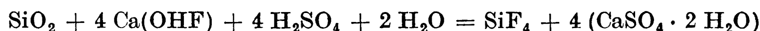
Das sog. chemische Porzellan besitzt gegenüber dem Hartporzellan einen höheren Gehalt an Tonerde und weniger Kieselsäure, wodurch es widerstandsfähiger gegen schroffe Temperaturwechsel wird und in dünnwandigere Formen gebracht werden kann, die glasartig und durchscheinend sind. Eine Mischung aus 80 Tl. Ton und je 10 Tl. Feldspat und Quarz, die geformt und bei 1460° gebrannt wurde, ergab eine Ware, die, mit alkalibeständiger Glasur versehen, erst oberhalb 1580° zu erweichen begann. **(E. T. Montgomery** und **M. G. Babcock,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 378.)**

Die beste säurefeste Steinzeugmasse für einen Brand von SK 7—9 soll der Analyse nach rund 50% Tonsubstanz, 40% Quarz und 10% Feldspat enthalten. Man stellt ein solches Steinzeug z. B. her aus 65,9% Meißner Ton, 25,5% Quarz und 8,6% Feldspat, wobei man zweckmäßig 20—30% dieser Masse in Form von Schamottemehl verschiedener Körnung zugibt. Die zugehörige Glasur setzt sich zusammen aus 111,2% Feldspat von Norwegen, 51,6% Zettlitzer Kaolin, 134% Sand von Hohenbocka, 70% Marmormehl und 8,4% Magnesit. **(Sprechsaal 1912, 379.)**

Eine Steinzeugmasse für chemische Zwecke setzt sich nach **Sprechsaal 1895, 367** zusammen aus 6 fettem Ton, 11 magerem Ton, 3 weißem Sand, 1,5 Pechsteinpulver und 0,5 Feldspatpulver; für feine chemische Geräte verwendet man 6 fetten Ton, 2,5 Quarzpulver, 1,75 Pechstein- und 0,50 Feldspatpulver, während für Steinzeughähne die Quarzmenge auf 4 Tl., die Feldspatmenge auf 1 Tl. und die Pechsteinmenge auf 2 Tl. erhöht wird. Eine braune Glasur für solches Steinzeug besteht beispielsweise aus 48 Pechstein, 14 Lehm, 1 Braunstein und 10 Basalt.

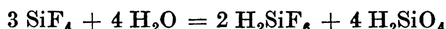
Ein besonders säurebeständiges Steinzeug, das nach der mikroskopischen Untersuchung aus einer glasigen Grundlage mit eingeschlossenen Teilchen von Quarz, Orthoklas, Magnetit und Ferromagnesiumstein bestand, und nach zwölfwöchiger Behandlung mit 66grädiger 130° warmer Schwefelsäure kaum einen Gewichtsverlust zeigte, beschreibt **A. Malinovscki** in **Chem. Met. Eng. 1918, 485.**

Eine gegen Wasser, saure Gase und Säuren beständige Masse erzeugt man aus der bei der Superphosphatfabrikation durch Aufschluß fluorcalciumhaltiger Phosphate mit Schwefelsäure erhaltenen Kieselsäure im Gemenge mit Asbestpulver und Wasserglas. Man erhält nach der Gleichung



$$SiO_2 + 4\,Ca(OHF) + 4\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = SiF_4 + 4\,(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O)$$

und aus dem Fluorsilicium mit Wasser entsprechend der Formel



$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + 4\,H_2SiO_4$$

Kieselfluorwasserstoffsäure und Orthokieselsäure, die von ersterer getrennt und getrocknet ein äußerst poröses, noch Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure enthaltendes Pulver darstellt,

das dann mit Asbest und Wasserglas jene als Schutzanstrich oder als Mörtel in den Aufschlußanlagen der Superphosphatfabrikation verwendbare Masse liefert. **(D. R. P. 288 263.)**

Nach **M. Buchner, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 985** erhöht ein Zusatz von der bei 3000° entstehenden Korundmasse (Abfallprodukt beim Thermitverfahren) zu Ton oder Kaolin die Säurebeständigkeit der keramischen Waren wesentlich. Auch läßt sich das Schwinden der Masse durch diesen Zusatz bis auf 0% herabdrücken. Vgl. **D. R. P. 158 336.**

Zur Bereitung einer säurefesten, temperaturbeständigen und isolationsfähigen Masse formt und preßt man ein Gemisch von Wasserglas mit Porzellanstaub, Sand, Graphit oder anderen Füllmitteln und härtet die evtl. noch mit solchen Stoffen, die bei höherer Temperatur Säuren abspalten (Schwefel, Ammoniumacetat, Natriumformiat) versetzte Masse in einem über den Schmelzpunkt der beigemischten säurebildenden Substanz erhitzten Kessel unter Druck in einer Kohlensäureatmosphäre. Die erhaltenen, durch die ausgeschiedene Kieselsäure gebundenen Formlinge sind gegen Temperaturschwankungen beständiger als Schamotte und widerstehen auch höchst konzentrierter Schwefelsäure. **(D. R. P. 302 834.)**

Zur Erzeugung dichter und säurefester Geräte formt man ein zerkleinertes gebranntes Gemisch von Zement und Flußmitteln mit neuen Flußmittelzusätzen und Wasserglas, Zement, Zinkzement od. dgl. Bindemitteln, glasiert die geformten Gefäße und brennt sie. **(D. R. P. 332 940.)**

Zur Herstellung säurefester, widerstandsfähiger Gefäße oder Röhren für Sulfatschalen, Autoklaven, Ton-Eisengefäße, Abtreibanlagen, Bassinwagen oder Pumpen für Säuren umhüllt man das aus einem oder mehreren Teilen bestehende säurebeständige Innengefäß mit einem im Umfange etwas größeren Eisenblechmantel und füllt den Zwischenraum zwischen beiden mit einer Homogenschicht aus, die z. B. aus leichtflüssigen Metallen oder schnell erhärtenden, mit Wasser anzuteigenden Kitten, Gips, Zement oder dgl., besteht. **(D. R. P. 94 847.)**

S. a. **[85], [489], [643 ff.], [684].**

533. Ton-, Wand-, Fußbodenplatten, Kacheln.

Die Erzeugung von Kapseln und Platten für Fliesen bespricht **K. Jacob** in **Tonind.-Ztg. 36, 1285.**

Die Mosaikplattenindustrie beschreibt **E. Lauser** in **Techn. u. Wirtschaft 1920, 768.**

Zur Herstellung von Wandplatten aus englischen Rohmaterialien geht man nach Sprechsaal 1912, 772 von einem Versatz aus, der 45 kg Chinaclay und je 20 g Blue clay, Flint und Cornishstone enthält. Als Glasur für die nötige Brenntemperatur von SK 8—9 dieser Grundmasse eignet sich eine Fritte aus 100 kg Sand, 25 kg Soda, 75 kg Borax, 30 kg Marmor und 10% der Masse an Chinaclay für SK 08—06. Bei Herstellung der feinkörnigen, bildsamen Massen aus Ton, Kaolin, Quarzsand, Feuerstein, gebranntem Quarz und Kalkspat, Kreide oder Feldspat als Flußmittel muß jede Berührung mit Eisen sorgfältig vermieden werden und es dürfen daher auch die Mühlen keine Eisenteile enthalten.

In **Tonind.-Ztg. 1909, 596** beschreibt **H. Eismann** alle Abschnitte der Wandplattenherstellung, das Trocknen, Brennen, Abkühlen, Glasieren und Bedrucken der Steingutplatten und den Biskuit- und Glattbrand, denen man sie unterwirft.

Über das Abfallen der Wandplatten und seine Ursachen siehe **C. Tostmann, Keram. Rundsch. 22, 283** u. **294.**

Über ein Verfahren der Herstellung glasierter Tonplatten durch Naßpressung siehe **D. R. P. 285 341** und **286 638.**

Zur Herstellung von Intarsienkacheln engobiert man die Grundplatte mit farbigem Beguß, vertieft in dieser Engobe das Muster, füllt die Vertiefungen mit Farbton aus und glasiert und brennt die eingeebneten Kacheln dann wie üblich. **(D. R. P. 329 703.)**

Über Versuche zur Herstellung gesinterter schwarzer und schokoladebrauner Fußbodenplatten siehe **R. C. Purdy, Sprechsaal 1913, 159.**

Über Steinzeugfußbodenplatten siehe ferner **E. Tuschhoff, Keram. Rundsch. 28, 69, 79, 355 ff.**

Die Erzeugung von Fußbodenplatten beschreibt **C. Nesemann** in **Tonind.-Ztg. 1917, 816.**

Über die Herstellung säurebeständiger Bodenbeläge siehe **E. Lauser, Tonind.-Ztg. 1921, 87.**

Die sog. Saargemünder Platten sind Tonerzeugnisse aus einem Gemenge von Hochofenschlacke und Eifelton, das bei höchstens SK 1a gebrannt wird. Am besten eignen sich schwarze Schlacken mit 31% oder graue mit 36% Kalk, während die hellen kalkreichen Schlacken kaum Verwendung finden. Die Schlacke spielt in dem Material die Rolle eines Magerungsmittels, da sie bei der Brenntemperatur der Tonplatten nicht schmilzt und daher nicht als Flußmittel wirken kann. **(Keram. Rundsch. 1918, 27.)**

Über Herstellung rauhbleibender Fußbodenplatten durch Mischen der Plattenmasse mit körnigen Beimengungen verschiedener Härte und Porosität siehe **Tonind.-Ztg. 44, 95.**

Zur Erzeugung rauher Platten (Sandsteinimitationen) bearbeitet man feuchte ungebrannte Ziegel mit dem Sandstrahlgebläse und brennt die Steine dann so, daß sie eine nichtporöse Oberfläche erhalten. **(D. R. P. 166 589.)**

Rauhbleibende keramische Bodenbelagsplatten erhält man durch Einbettung vereinzelt liegender Carborundumkörper in die zu brennende Tonmasse. **(D. R. P. 281 039.)** S. a. **[676], [678].**

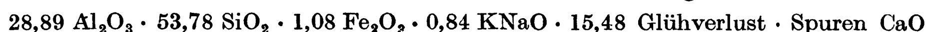
Zur Herstellung rauh bleibender Sinterplatten für Pflasterungszwecke setzt man der Sintermasse vereinzelt vulkanische Gesteinskörner (Bimsstein, Feldspat) oder stark mit Flußmitteln durchsetzte und gekörnte Tonmassen zu, die bei der Sintertemperatur stark schwinden und Löcher hinterlassen, die, mit scharfen Rändern und harten Kanten versehen, das Ausgleiten des Fußes verhindern. **(D. R. P. 306 863.)**

Zur Herstellung von rauh bleibenden Bodenbelagsplatten setzt man der Steinzeugmasse Körner aus stark eisenhaltigem Ton zu, die sich bei der Sinterungstemperatur der Masse aufblähen, jedoch mit der Einbettungssubstanz fest verbunden bleiben. **(D. R. P. 321 158.)**

Zur Herstellung einer Kacheltonmasse mit 32,5% Kalk und dem Schmelzpunkt von SK 1, die bei dieser Temperatur völlig versintert ist und muscheligen schimmernden Bruch zeigt, verarbeitet man 60 Tl. des Tones mit 40 Tl. Mergelton, der überhaupt geeignet ist, Steinzeugtone bei niedrigen Temperaturen zum Sintern zu bringen. **(E. Berdel, Sprechsaal 1909, 581 u. 595.)**

Die Herstellung frostsicherer Kacheln und Schamottesteine, ferner jene der Serpentinkacheln und schwedischen Mauerziegel beschreiben **A. Siebel, C. Hilgenstock, H. Rybka, E. Conrad** bzw. **H. Urban** in **Tonind.-Ztg. 40, 227, 264, 274, 291** u. **292.**

Ofenkacheln aus Westerwalder Ton von der Zusammensetzung



$$28{,}89\ Al_2O_3 \cdot 53{,}78\ SiO_2 \cdot 1{,}08\ Fe_2O_2 \cdot 0{,}84\ KNaO \cdot 15{,}48\ \text{Glühverlust} \cdot \text{Spuren}\ CaO$$

sind um so widerstandsfähiger, je größer die Menge der Magerungsmittel ist. Kreide drückt diese Widerstandsfähigkeit gegen starken Temperaturwechsel, besonders bei Scherben mit Quarzgehalt, stark herab, Schamottescherben sind im allgemeinen widerstandsfähiger. **(G. Heinstein, Keram. Rundsch. 27, 29.)**

Über die zur Verhütung des Reißens und Verziehens von Kacheln zu treffenden Vorsichtsmaßregeln siehe **K. Steiner, Keram. Rundsch. 1919, 361.**

Weitere Angaben aus der Praxis der Ofenkachelfabrikation, über einige Massenversätze und die Ursache von Fehlern während der Arbeit finden sich in **Keram. Rundsch. 20, 322.**

534. Steingut.

Über deutsche Fayencen und deutsches Steingut schreibt **J. Grell in Keram. Rundsch. 1921, 379.**

Steingut besteht aus einem Gemisch von Ton, Tonmergel, Quarz und 10—25% kohlensaurem Kalk und muß, damit letzterer nicht unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird, bei niederer Temperatur gebrannt werden. Die Masse ist daher wegen ihrer Widerstandslosigkeit gegen Säuren für chemische Zwecke völlig ungeeignet und muß, da sie auch in feinem, dichtem Zustande noch porös ist, auch für Gebrauchsgegenstände mit einer dünnen, vom Scherben deutlich abgegrenzten Glasur übergezogen werden.

Man verdeckt den gelblichen Farbton von Steingutmassen durch Zusatz blauer Farben, die sich mit dem Gelb zum Weiß ergänzen, und zwar arbeitet man in England derart, daß man unlösliche Kobaltverbindungen sehr fein vermahlen der Masse zusetzt, während es natürlich zweckmäßiger ist, nach dem deutschen Verfahren der Masse lösliche Kobaltsalze einzuverleiben und diese dann durch Ausfällen mit Alkalien (besser mit Soda als mit Ammoniak) innerhalb der Masse unlöslich niederzuschlagen. Von den Salzen des Kobalts wird das Sulfat bevorzugt, doch hat es nach **Rieke** den Nachteil, von Tonen und Kaolinen leicht adsorbiert zu werden, so daß es die Masse steif macht. Es empfiehlt sich daher, unter besonderen Umständen die Ausfällung des Sulfates mit Soda in eigenen Behältern vorzunehmen. **(M. Schmid, Keram. Rundsch. 21, 238.)**

Das billige, jedoch wenig widerstandsfähige Kalksteingut wird immer mehr durch das Feldspatsteingut verdrängt. Der Scherben des Steingutes ist je nach dem Eisengehalt des Tones braun oder grau, undurchlässig und dicht, wobei der Zusatz von Kochsalz die Dichte weiter steigert. Die sog. Salzglasur, bestehend aus Natriumaluminiumsilicat, bewirkt dann die völlige Undurchlässigkeit gegen die Oberfläche.

Zu den Steingutwaren mit weißem, porös bleibendem Scherben sind alle keramischen Erzeugnisse des Altertums (antike Vasen), des Mittelsalters (italienische Majolika, Fayence der Renaissanceperiode) und des 17. Jahrhunderts (Delfter Fayence) zu zählen, die in den erhaltenen Museumsstücken Zeugnis für die Höhe alter Bildnerarbeit geben. Heute unterscheidet man das harte Halleporzellan (Feldspatsteingut) von dem weichen Kalksteingut, die beide aus feuerfesten, weißbrennenden Tonen des Westerwaldes, von Löthain und Großalmerode unter Zusatz von Kaolin, Sand und Feldspat (40—50 Tl. Ton, 40—50 Tl. Quarz, 8—12 Tl. Feldspat) bzw. Kalkspat in zweimaligem Brande (Rohbrand ohne Glasur SK 4—10, Glattbrand mit Glasur SK 09—4) bei SK 8—10 = 1250—1300° (Halbporzellan) bzw. SK 4 = 1160° (Weichsteingut) erzeugt werden.

Steingutwaren kann man dadurch leicht vom Porzellan unterscheiden, daß man die Aufliegestellen der Stücke untersucht: Die Porzellanglasur muß zur Vermeidung des Festwachsens während des Brandes an den Aufliegestellen entfernt werden, diese Ränder sind daher glasurfrei, Steingutstücke schwinden kaum und erweichen nicht, sie werden daher in den Kapseln über- und nebeneinander geschichtet, so daß sie nirgends aufliegen und keine glasurfreien Stellen zeigen.

Ein Verfahren, poröse Tonwaren an den Stützstellen für den Glasurbrand oder an anderen nachträglich zu schleifenden Flächen mit einem lückenlosen, wasserdichten Überzug zu versehen, ist dadurch gekennzeichnet, daß an den zu bearbeitenden oder sonstwie gefährdeten Stellen der lederharten oder gebrannten Tonwaren eine dichtbrennende Schicht oder eine dichtgebrannte Platte unter oder über der Glasur mit der Tonware dauernd vereinigt wird. Man kann so die Eigenschaften poröser mit jenen gesinterter keramischer Waren vereinigen. **(D. R. P. 276 535.)**

Zum Steingut zählt auch das farbige, aus Töpferton gefertigte Töpfergeschirr, die Terrakotta. (Blumentöpfe, Bauornamente, Zellen für galvanische Elemente, Alkarazzas, das sind großporige Kühlkrüge **[671]**) und Ziegelwaren, die aus kalkarmen Tonen bei 1000° gargebrannt werden und die reinen Eisenoxydbrennfarben zeigen.

Zur Erzeugung des Kalksteingutes werden die Tonmassen, die bis zu 30% Calciumcarbonat, jedoch in feinstverteilter Form (um seine Bindung an die Kieselsäure zu erleichtern), enthalten, gemischt und maschinell geformt. Die Ziegel müssen dann, um ihr Springen zu verhüten, allmählich vom Wasser befreit, „geschmaucht", d. h. im Strom heißer Gase getrocknet werden (Schmauchkanal der Ringöfen), worauf man sie, wenn der Schmelzpunkt der Tone erheblich über ihrem Sinterungsstadium liegt, zu Klinkern brennt, d. s. harte, widerstandsfähige, sehr feste, klingende Stücke, die genügende Wasserundurchlässigkeit besitzen, um als Dachziegel u. dgl. dienen zu können. Sie werden entweder gedämpft **[564]** mit eisenhaltigen Anstrichen versehen oder mit einer farbigen Erd- oder Bleiglasur glasiert.

Als Ersatz des ausländischen Rohmaterials für Steingutfabrikate eignet sich eine Mischung von 25 Tl. geschlämmter hallischer Porzellanerde, 32 Tl. fettem Grödener Ton, 30 Tl. Hohenbocka-Quarzsand und 13 Tl. Feldspat für eine Brenntemperatur von SK 6—8. Für Dolomitsteingut, das ist ein Mittelmaterial zwischen Kalk- und Hartsteingut, das bei sehr niedriger Temperatur gebrannt werden kann, eignet sich nach **G. Steinbrecht** ein Gemisch von 25—30 Tl. Dolomit, 34—30 Tl. Grödener Ton, 28—30 Tl. Quarzsand und 13—10 Tl. Westerwälder oder Pfälzer Ton bei einer Brenntemperatur von SK 03. **(Keram. Rundsch. 28, 29** u. **48.)**

535. Antike und Gebrauchssteingutwaren. Majolika.

Die altrömischen Terra-sigillata-Gefäße wurden nach den Forschungen von **J. Prestel** durch eine besondere Behandlung von Masse und Farbe erzeugt. Der Ton wurde geschlämmt, geknetet und in genügend abgelagertem Zustande gestampft, worauf man die geformten, noch feuchten Gefäße solange am Lichte, in freier Luft, mit Ausschluß von Nässe stehen ließ, bis der Scherben ganz trocken war und jedenfalls wegen des oftmaligen Wechsels der Temperatur durch Sonnenbestrahlung und nächtliche Abkühlung die Neigung verloren hatte, beim Brande zu schwinden. Die Glasur war schon vorher auf den noch feuchten Formling aufgetragen und mitgetrocknet worden, so daß Scherben und Glasur einheitlich verbunden erschienen und letztere beim Brande den beständigen Farbton und Lüsterglanz erhielt. **(Tonind.-Ztg. 1909, 247** u. **283.)**

Über Terra sigillata siehe auch die Ausführungen von **F. Lossen** in **Tonind.-Ztg. 36, 1201.**

Die sehr interessanten Ergebnisse archäologisch-keramischer Untersuchungen griechischer, ägyptischer und römischer Steine, Statuetten, Porzellanerzeugnisse und Töpferwaren von **H. Le Chatelier** finden sich von **F. Salmen** übersetzt in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 517.**

Zur Imitation von Terrakottawaren setzt man einer Gipsmasse nach **D. R. P. 27 728** rote Farbe und Dextrin zu, formt, trocknet, tränkt den Gegenstand mit geschmolzenem Stearin, überzieht mit einer Lösung von gebleichtem Schellack in venezianischem Terpentin und schleift mittels Tripel nach.

Imitierte Terrakottafiguren, die nicht gebrannt zu werden brauchen, erhält man nach **D. R. P. 61 552** auch durch Formen einer Masse, die man aus gebranntem Tonpulver, Gips und Ätzkalk erhält. Die Gegenstände erhärten im Wasser und werden schließlich mit einem Wasserglasanstrich versehen.

Eine ausführliche Beschreibung der fabrikatorischen Herstellung von Majolika aus Mergel und fettem Ton und der zugehörigen Glasur aus 1 Tl. Zinn, 4—5 Tl. Blei, 2 Tl. Sand und 1,5 Tl. Salz bringt **J. Sonntag** in **Jahrb. d. Fachschule f. Tonind. in Znaim f. 1885.**

Als Steingutmasse (Majolika) bewährt sich nach **Sprechsaal 1904, 385** ein Versatz von 400 Tl. Quarzsand, 300 Tl. Kalkspat oder Kreide, 200 Tl. Pfeifenton aus Vallendar, 150 Tl. Lautersheimer Kaolinton und 50 Tl. Kaolin von Grünstadt oder statt des letzteren Chinaclay. Ein Zusatz von 5 Tl. rot brennendem Ockerton tönt die Farbe elfenbeinartig. Als Glasur für einen Glattbrand von SK 05 frittet man 140 kg Feldspat, 100 kg Quarzsand, 65 kg Mennige, 100 kg Borax, 15 kg Kaolin, 25 kg Kreide und mahlt 500 kg dieser Fritte mit je 125 kg Feldspat und Quarzsand und mit 250 kg Bleiweiß.

Eine gute Geschirrmasse erhält man nach **Sprechsaal 1911, 274** aus 20 Tl. Zettlitzer Kaolin, 36,19 Tl. Hohburger Kaolin, 13,87 Tl. Quarzsand von Hohenbocka und 29,94 Tl. Feldspat für eine Schrühtemperatur SK 09—07 und einen Glattbrand von SK 11—12. Weitere 5 Vorschriften im Original.

Zur Herstellung eines sicheren Masse- und Glasurversatzes für Hartsteingut bedient man sich nach **Sprechsaal 1911, 212** einer Grundmasse von 20 Tl. Zettlitzer Kaolin, 29,26 Tl. Hohburger Steingutton, 42,78 Tl. Sand von Hohenbocka und 7,96 Tl. Feldspat. Die Schrühtemperatur beträgt SK 6—8. Die Glasur setzt sich zusammen aus 15,9 Tl. Soda, 111,2 Tl. Feldspat, 30,0 Tl.

Kalkspat, 79,8 Tl. Mennige, 84 Tl. Quarz und 24 Tl. Borsäure, der Mühlenversatz aus 315,1 Tl. Fritte und 12,9 Tl. Zettlitzer Kaolin. Der Glattbrand vollzieht sich bei etwa SK 1—2. Weitere Vorschriften im Original.

Über Herstellung von Waschtischen, Spülbecken oder Wannen aus sehr hartem, weil durch und durch gesintertem Hartsteingut, dessen geringe Gesamtfestigkeit dadurch verbessert wird, daß man während der Formung Hohlräume in der Masse vorsieht, die mit Beton oder Zement mit oder ohne Metalleinlagen versteift werden, siehe **D. R. P. 285 483.**

Nach **Sprechsaal 1911, 274** wird eine gute Steingutmasse für Gebrauchsgeschirr hergestellt aus 30 Tl. Wildsteiner Steingutton, 30 Tl. Zettlitzer Kaolin, 30 Tl. Quarzsand von Hohenbocka und 10 Tl. norwegischem Feldspat. Eine passende Glasur wird beispielsweise erhalten aus 40 Tl. Quarz, 50 Tl. Feldspat, 28 Tl. Mennige, 15 Tl. Kalkspat und 16 Tl. Borax (Fritte). Der Mühlenversatz besteht aus 100 Tl. Fritte und 8 Tl. Steingutton. Garbrand bei SK 8—9, Glasur für SK 1. Weitere 3 Vorschriften im Original.

Braunes sog. Mulattenporzellan erhielt **A. Schmidt** aus einem Gemisch von 1 Tl. Basalt, 2 Tl. Zettlitzer Kaolin und 0,3—0,5 Tl. Steingutton. **(Sprechsaal 1896, 187.)**

Ziegelton läßt sich nach **A. Heinecke, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 308,** in veredelter Form als Rohstoff für die Feinkeramik verwenden. Als Zusatz kommen feuerfester Ton, Kaolin, Sand und Schlämmkreide in Frage, für manche farbige Glasuren wurde ein Beguß aus Glasur, Zettlitzer Kaolin, kieselsaurem Blei und Sand verwendet. Zinkglasuren ergeben so auf Ziegelton auch brauchbare Majoliken. Der feingeschlämmte Ziegelton gibt bei Zusatz von ebensolchem Kaolin bei der Steinzeugherstellung einen dichten Scherben.

Eine Anleitung zur Herstellung von billigem Kochgeschirr aus Ziegeleiton bringt **E. Tuschhoff** in **Tonind.-Ztg. 44, 729.**

536. Ziegel, Ziegeltonwaren.

Heinemann, B., Die wirtschaftliche und soziale Entwicklung der deutschen Ziegelindustrie unter dem Einfluß der Technik. Leipzig 1909.

Die Herstellung silbergrauer Dachziegel und blaubrauner Verblender beschreiben **A. Meermann** bzw. **Goslich** und **A. Krause** in **Tonind.-Ztg. 39, 718** bzw. **728** u. **751.**

Die Herstellung der Berliner Ziegel bzw. der Biberschwanz- oder Krempziegel schildern **A. G. Klausenetz** bzw. **M. Kuhfuß** in **Tonind.-Ztg. 40, 541** bzw. **546.**

Die Qualität der maschinenmäßig hergestellten Ziegel kann durch Schamottezusätze erheblich verbessert werden, auch kann man, um das Reißen des Materials zu verhindern, allzu fettem Ton als Magerungsmittel Sand beimischen. **(Baumaterialienmarkt 13, 593.)**

Dachziegel, die nicht wasserundurchlässig sind, werden im allgemeinen nach der Verlegung im Laufe eines Sommers dicht und genügen dann den an sie gestellten Anforderungen jedenfalls besser, als wenn sie von vornherein durch künstliche Mittel gedichtet wurden. **(E. Cramer, Tonind.-Ztg. 36, 1319.)**

Um stückige Kalkeinlagerungen in Ziegelwaren unschädlich zu machen, behandelt man die glühenden Ziegel im Ofen mit den Dämpfen von Salzsäure und Salpetersäure oder deren Ammonsalzen zusammen oder hintereinander in einer Menge, die dem Gehalt der Ziegel an Stückkalk entspricht, wobei der Zug im Ofen nach der Zuführung der Säuren gedrosselt wird. **(D. R. P. 258 682.)**

Über die Ursache der Färbung verschiedener Ziegelsorten, siehe die Angaben von **Remelé** in **Ber. 1868, Nr. 14.**

Die verschiedenen Farbtöne bestimmter Ziegeltonsorten sind abhängig von der Höhe des Brandes, der oxydierenden und reduzierenden Wirkung der Ofenluft in der letzten Zeit des Brandes, wenn die Ziegel schon eine genügende Brenntemperatur erreicht haben und schließlich von der Art und Dauer der Abkühlung. In **Tonind.-Ztg. 39, 52** finden sich Hinweise, wie diese verschiedenen Einflüsse zur Erreichung bestimmter Schattierungen ausgenützt werden können. Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, dem maschinenmäßig erzeugten Dachziegel die Farbe und Patina des alten handstrichroten Ziegels zu geben. Stark eisenoxydhaltige Tonmassen erscheinen nach dem Brennen dunkelrot bis braun und ergeben durch Mischung mit hellen Tonsorten vorteilhafte Farben. Auf die Färbung der Steine übt die chemische Zusammensetzung der Rauchgase beim Brennen Einfluß aus, so verursacht z. B. schwefelhaltiger Brennstoff dunkelrote Färbung der Steine, die sich sonst gelb brennen. Um den Dachziegeln nach dem Brennen eine andere Farbe zu geben, wird der Tonkörper mit einer Schicht anderen Tones überzogen (Engobieren), jedoch soll die Engobe beim Brennen leicht reißen und blättern. Dem zur Engobe verwendeten Ton setzt man mitunter Eisenocker usw. zu, um blaue und graue gedämpfte Farbtöne zu erzielen. **(Baumat.-Markt 13, 593.)**

Aus systematisch angesetzten Mischungen des 23,3% Eisenoxyd enthaltenden Helmstedter Tones mit dem 0,8% Eisenoxyd enthaltenden Löthhainer Tones konnte **Seger** beim folgenden Brennen Scherben in den verschiedensten Abtönungen von Weiß über Gelb bis Rot und Dunkel rot erhalten. **(Tonind.-Ztg. 1891, 273.)** Vgl. **ebd. 1917, 437.**

Zur Herstellung gleichmäßig und tief gefärbter naturroter Ziegel legt man die geformten Preßlinge in nassem Zustande mit den Flächen, die die gewünschte Färbung erhalten sollen, aufeinander, evtl. unter Benutzung der bekannten Zwischenlage von luftdicht abschließendem

Papier, trocknet und brennt schließlich den Doppelziegel, der dann erst in die zwei Einzelsteine zerlegt wird. Die gleichmäßige tiefgehende Rotfärbung kommt zustande, weil die Schauseiten der Ziegel beim Trocknen nicht der Luft und beim Brennen nicht den Flammen- und Heizgasen ausgesetzt werden. **(D. R. P. 292 187.)**

Feuerfeste, korrosionsbeständige keramische Erzeugnisse.

537. Literatur, Allgemeines, Anforderungen.

Wernicke, F., Die Fabrikation der feuerfesten Steine. Berlin 1921. — Werner, P., Die feuerfeste Industrie. Wien und Leipzig 1911. — Benfey, G., Feuerfeste Erzeugnisse. Hannover 1912. Strassmann, P. G., Die Industrie feuerfester Steine und ihre Aufgaben für Gaswerke und Kokereien. Bonn 1921.

Über die keramischen feuerfesten Erzeugnisse, ihre Herstellung und Einteilung nach der Art der Ausgangsmaterialien (Tonerdesilicate, Tonerde, Kieselsäure, Magnesia, Carborundum, Chromit und Kohlenstoff) siehe **Baraduc-Müller,** Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 395.**

Über feuerfeste Baustoffe berichtet **H. Hermanns** in **Z. f. Dampfk.-Betr. 1917, 337.**

Die Herstellung von feuerfestem Kochgeschirr ist in **Tonind.-Ztg. 1917, 899** beschrieben.

Über die Verwendung des Großalmeroder Tones im Dienste der Glasindustrie zur Herstellung von Ofensteinen, Häfen und Wannen siehe **Sprechsaal 43, 608.** [484]. Vgl. **Keram. Rundsch. 21, 13.**

Die Herstellung feuerfester Steine für Zinnhütten beschreibt **Fr. Neizert, Tonind.-Ztg. 1917, 757.**

In **Chem.-Ztg. 39, 421** findet sich eine Übersicht **(K. Endell)** über vorwiegend ton-, ferner oxyd- und schließlich carbidhaltige, feuerfeste Spezialmassen für chemische und metallurgische Zwecke, nebst näheren Angaben über hochfeuerfeste, aber poröse und gasdurchlässige, feuerfeste und gasdichte tonhaltige Massen und oxydhaltige Massen, die aus reiner Magnesia, Spinell und reiner oder unreiner Tonerde bestehen.

Eine mit zahlreichen Untersuchungsdaten versehene Arbeit über die vorübergehende Ausdehnung feuerfester Stoffe von **H. J. Godsman** und **J. D. Cobb** findet sich in **J. f. Gasbel. 1920, 184.**

Vgl. auch die Arbeit von **F. A. J. Fitzgerald** über feuerfeste Materialien Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 447.** Verf. bespricht die feuerfesten Produkte Alundum (geschmolzener Bauxit), Krystolon (Siliciumcarbid), elektrisch geglühte Magnesia und geschmolzenen Kalk.

Über die Zusammensetzung verschiedener Schmelztiegelmassen, die Aufbereitung der Rohmaterialien, ihre Mischung, das Formen und Brennen, die Anforderungen, die man an gute Schmelztiegel stellt, besonders die Beschaffenheit des dünnen Überzuges aus dichter Masse zum Schutz der Tiegelwandung und den Grad der Porosität, die, ohne die Widerstandsfähigkeit des Tiegels herabzusetzen, das Material doch gegen Temperaturschwankungen beständig machen soll, siehe **Keram. Rundsch. 1917, 10.**

In **Chem.-Ztg. 1920, 703** bringt **K. Endell** Mitteilungen über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von der Konstitution feuerfester Baustoffe.

Über Verwendung der Scherben zerbrochener Steinkrüge für feuerfeste Steine siehe **Dingl. Journ. 183, 411.**

Materialien mit einem Schmelzpunkt über 1600° heißen feuerfest. Die meisten dieser Stoffe schmelzen bei 1700° und höher, beginnen aber schon 200—300° tiefer zu erweichen, d. h. einem Stempeldruck von 400 g Gewicht nachzugeben, weil die Massen keine chemischen Verbindungen, sondern Gemenge oder feste Lösungen darstellen. Durch Beimengungen wird der Schmelzpunkt der meisten feuerfesten Körper herabgedrückt. Es gilt, daß Materialien mit ausgedehntem Schmelzintervall bei niedriger Temperatur geringe, jedoch während des Erhitzens konstante Festigkeit zeigen, während Stoffe mit kurzem Schmelzbereich bei niedriger Temperatur sehr widerstandsfähig sind, bei größerer Hitze jedoch ihre Festigkeit verlieren. Die einzige bei Weißglut beständige Verbindung von Tonerde und Kieselsäure Al_2SiO_5 schmilzt bei 1810°, die aus Calciumoxyd und Kieselsäure bestehende Verbindung Ca_2SiO_4 bei 2080°, die Verbindung der Formel $CaSiO_3$ bei 1512°, reine Kieselsäure bei 1600°. Schamottesteine schwinden in der Hitze um so stärker, je mehr sie Tonerde enthalten, da diese als amorphe Verbindung infolge Oberflächenspannung im Gegensatz zu krystallinischen Stoffen Feuerschwindung zeigt, andererseits wachsen die Dinassteine infolge Umwandlung ihrer Kieselsäure in Tridymit, die unter Volumvergrößerung erfolgt. **(K. Arndt, Chem.-Ztg. 1911, 213.)**

Die Schmelztemperaturen einiger hoch feuerfester Oxyde, Steine und Kali - Natronfeldspate wurden durch neuere Untersuchungen von **Ruff, Kanolt** und **E. Dittler** bestimmt Es schmelzen: Kalk bei 2570°, Magnesia (2800), Tonerde (2050), Chromoxyd (1990), Berylliumoxyd (2200), Magnesiumoxyd (2500), Aluminiumoxyd (2010), Zinndioxyd (1625), Titanoxyd (1300—1400), Titandioxyd (1600), Cerdioxyd (1950), Thordioxyd (2425—2470), ferner unter einem Druck von 10—30 mm Quecksilbersäule: Berylliumoxyd (2525), Magnesiumoxyd (2550), Calciumoxyd (höher als 2450), Aluminiumoxyd (2810), Zirkondioxyd (2580—2590). Feuerfester Ton I—III (1630—1710), Bauxit (1740), Silicatstein (1695—1705), reiner Quarz (1750), reine Tonerde (2010), Magnesitsteine (2165), Chromitsteine (2050—2180). — Die verschiedenen Feld-

spate schmelzen zwischen 1137—1200°. Gemessen wurden die Temperaturen mit dem Holborn-Kurlbaumthermometer, die Verflüssigung der Kali-Natronfeldspate wurde im Dölterschen Erhitzungsmikroskop verfolgt. **(Keram. Rundsch. 21, 390 u. 482.** Ferner **Tonind.-Ztg. 37, 1432.)**

Eine Tabelle über die Schmelzpunkte feuerfester Produkte von **C. W. Kanolt** findet sich im **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 685.**

Über das Schmelzen und Verdampfen unserer sog. hochfeuerfesten Stoffe (Vanadincarbid, Urancarbid, Calciumoxyd, Aluminiumoxyd usw.) siehe die umfassende auf zahlreiche Beobachtungsdaten gestützte Arbeit von **O. Ruff** und **O. Goecke** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1459** und in **Z. f. Metallurg. 1911.**

Eine sehr interessante Arbeit über das Verhalten einiger Mineralien und Gebirgsarten bei sehr hoher Temperatur von **L. Elsner** findet sich in seinen **Chem.-techn. Mitt. 1864/65, S. 135.**

Die technisch verwertbaren feuerfesten Stoffe sind: Kaolin und gewisse feuerfeste Tone (gebrannt: Schamotte), Quarz (Dinas- und Silicatsteine, ferner Carborund und seine Abarten), Tonerde (als Bauxit, Korund „Dynamoidstein", Hartporzellan, Alundum), Kalk und Dolomit (Magnesit- und Dolomitsteine, Magnesiageräte), Zirkonerde, Thor, Borstickstoff u. a.

Man vermag feuerfeste Steine mit dem Schmelzpunkt von 1850° herzustellen, so daß sie für alle hüttenmännischen Zwecke genügen würden, wenn die Beständigkeit gegen die hohen Hitzegrade allein das ausschlaggebende Merkmal eines feuerfesten Steines wäre. Die Feuerfestigkeit eines Materials genügt jedoch bei Ausführung der Schmelzen und chemischen Umsetzungen ebensowenig wie die Schwerschmelzbarkeit eines Metallgefäßes, z. B. eines Platintiegels, der zum Aufschließen von Silicaten bei Weißglut dienen kann, andererseits aber von schmelzendem Blei schon bei niedriger Temperatur zerstört wird, da die den Stein zusammensetzenden Bestandteile, Tonerde und Kieselsäure, neben den Oxyden der Alkalien, des Eisens, Calciums und Magnesiums, bei hohen Hitzegraden in chemische Wechselwirkung miteinander treten. Ebenso reagieren sie mit den mineralischen und gasförmigen Bestandteilen der Kohle, besonders mit dem Kochsalz, das von der Kohlenwäsche in dem Brennmaterial verblieben ist. Es bildet sich leichtschmelzendes Natriumsilicat, das die Steine ebenso angreift, wie das freiwerdende Chlor. Aber auch der feste Kohlenstoff dringt zunächst in Form der flüchtigen Kohlenwasserstoffe in die Steinporen ein und lagert sich dann als zerstörendes, lockerndes Medium in den entstehenden Rissen ab. **(Blasberg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1518.)**

Auch die chemischen Ofenprozesse geben Ursache zur Zerstörung der Auskleidungen. Man unterscheidet die beiden großen Gruppen der basischen und sauren Umsetzungen, deren Typen beispielsweise der Zement- und der Glasschmelzprozeß sind. Die kieselsäurereiche Glasschmelze würde durch tonerdereiches Hafenmaterial neutralisiert werden, und umgekehrt würde die alkalische Zementmasse in mit kieselsäurereichem Futter ausgekleideten Drehöfen unbefriedigend verlaufen, ganz abgesehen von der schnellen Zerstörung der Häfen bzw. Futter durch die sich abspielenden Vorgänge. Das Ofenfutter-, Herd- oder Hafenmaterial ist überhaupt stets an der betreffenden Reaktion mitbeteiligt, wie z. B. auch der Graphit des Tiegels als Kohlenstoff reduzierend auf den Tiegelinhalt einwirkt (Tiegelstahl), da bei den nötigen hohen Temperaturen kaum ein Stoff indifferent bleibt. So erklärt es sich, daß die Chemie der feuerfesten Stoffe, das ist die Auffindung und wunschgemäße Gestaltung der Beziehungen zwischen Gefäßmaterial und Gefäßinhalt, zu den wichtigsten Teilen der chemischen Technik zählt.

Die an das feuerfeste Material zu stellenden Anforderungen sind demnach: Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturen von SK 26 und mehr, gegen schroffen Temperaturwechsel und Korrosion. Sie dürfen bei hohen Hitzegraden ihre Gestalt nicht verändern, nicht rissig werden und gegen zufällige Stöße nicht empfindlich sein.

Feuerfeste Steine mit hohem Tonerdegehalt sind, wenn Kaolin und Tonerde oder Bauxit genügend innig vermahlen wurden und die Brenntemperatur hoch genug war, um die Bildung von Sillimanit zu gewährleisten, gegen Belastung genügend widerstandsfähig und auch von hoher Raumbeständigkeit. Letztere wird ferner ebenso erhöht, wie die Festigkeit, wenn man das Material vor dem Brennen trocken preßt. **(Tonindustrie-Ztg. 1921, 518.)**

Die Haltbarkeit der Steine oder Mörtel u. dgl. hängt von Körnung, Dichtigkeit, Porosität, Brand und Wärmeleitfähigkeit ebenso ab, wie vom Widerstand gegen mechanische und chemische Korrosion. Diese letztere läßt sich bis zu einem gewissen Grade vermeiden, wenn man die feuerfesten Retorten, Tiegel und Öfen mit einem 0,5 mm starken Überzug aus einem wässerigen Brei von Carborund und feuerfestem Ton oder Wasserglas versieht. **(J. f. Gasbel. 62, 734.)**

Zu beachten ist, daß die Haltbarkeit der feuerfesten Gegenstände durch Berührung mit schmelzenden Beschickungen, Flugasche, Schlacken, Kalk oder Magnesia wesentlich gemindert wird. Über die Wirkung von Flugasche auf feuerfeste Steine siehe **J. W. Mellor, Sprechsaal 1914, 498.**

In **J. Soc. Chem. Ind. 33, 619** bespricht **G. Rigg** die Eigenschaften der feuerfesten Stoffe kritisch und führt Untersuchungsmethoden für die zu verarbeitenden Materialien an. Vgl. **Tonind.-Ztg. 40, 76.**

Die Masse für Pyrometerrohre soll möglichst feuerfest sein und einen Schmelzpunkt nicht unter SK 30 (1670°) haben, die Masse muß in gebranntem Zustande plötzlichen und wiederholten Temperaturschwankungen standhalten und muß überdies in glasiertem oder unglasiertem Zustande, ohne sich zu krümmen oder sich zu verbiegen, bei hohen Temperaturen gasundurch-

lässig sein. Im Rohzustande muß ihre Plastizität ihr Auspressen aus einer Röhrenmaschine gestatten. **(Keram. Rundsch. 22, 89.)**

Die zur Herstellung hochfeuerfester Hohlkörper für die Glas-, Porzellan-, Leuchtgas- und Zinkhüttenindustrie (Muffeln) nötigen Rohmassen müssen auch bei möglichst geringem Wasserzusatz (um das Trocknen der Gegenstände zu erleichtern) gut plastisch, also gut formbar sein und sollen Glasuren erhalten, die genügend feuerbeständig und bei den Ofentemperaturen und ihren Schwankungen genügend elastisch sind. Von den Glasuren wird ferner verlangt, daß sie die Wärme gut leiten, den Scherben genügend dicht und gegen Schlackeneinflüsse widerstandsfähig machen und geringe Gasdurchlässigkeit besitzen. **(F. Juratzka, Feuerungstechnik 3, 105 u. 120.)**

538. Ofenfuttermaterial allgemein.

Die feuerfesten Materialien für Ofenfütterungen bestehen entweder aus Kohlenstoff (für die höchsten Temperaturen) oder aus Kohlenstoff-Siliciumverbindungen von Art des Siliciumcarbids, Siloxicons oder Carborundums, ferner aus elektrisch geschmolzener Magnesia, oder es sind schließlich gewöhnliche feuerfeste Ziegel, die für die niederen Temperaturen des elektrischen Ofens bestimmt sind. Da es nicht nötig ist, daß die feuerfesten Futter durchaus homogen sind, genügt es, einen Brei von 1 Tl. Wasserglas und 3 Tl. Carborundum in der Dicke von etwa $^1/_2$ mm auf die abgebürsteten feuerfesten Auskleidungsziegel des Ofens aufzutragen. Zum Überziehen von Eisen mischt man das Carborundum mit dem Wasserglas im Verhältnis 2 : 1 und streicht auf das ständig heiß gehaltene Metall auf, da der Überzug beim Abkühlen abspringt. Die mit den bestrichenen Ziegeln ausgekleideten Öfen können nach 24stündigem Trocknen des Überzuges allmählich angefeuert werden. Wesentlich billiger und für alle Zwecke der Stahl- und Eisenbereitung genügend sind die Ofenfutter aus calciniertem Magnesit, einem haltbaren, trockenen kieselsäurefreien und korrosionssicheren Material, das der Einwirkung basischer Schlacken und metallischer Oxyde widersteht und daher billiger zu stehen kommt als alle anderen Materialien. Das Calcinieren des Magnesiumcarbonates wird nicht mehr in Schachtöfen, sondern in elektrischen Öfen ausgeführt, um ein völlig gesintertes Material zu erhalten. Die mit ihm überzogenen Ziegel halten eine 200stündige Brenndauer ohne Reparatur aus, während sie sonst nach fünf Stunden durchgebrannt sind. **(E. K. Scott,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 103.)**

Der feuerfeste Mantel für rotierende Öfen besteht aus feuerfesten Ziegeln oder aus Zement. Im ersteren Falle verarbeitet man am besten ein Material mit mindestens 15—18% Tonerde, die den Ziegeln große Festigkeit und Dichte verleiht und sie vor allem sehr hart macht, wodurch das feuerfeste Material der Abnutzung länger widersteht. Diese Tonerdeziegel sind jenen aus reiner Kieselsäure oder aus Bauxit ebenso wie den Magnesiaziegeln, die sich beim Erkalten des Ofens leicht abtrennen, überlegen. Die Zementverkleidungen werden im Ofen selbst aus Beton hergestellt oder bestehen aus zuvor bereiteten Zementziegeln, wobei in beiden Fällen der Mörtel aus 1 Tl. Zement und 2 Tl. Klinker in der Korngröße besteht, wie er aus dem Ofen kommt. Jede Art dieser Verkleidungsmassen erhält erst dann hinreichende Festigkeit, wenn sie durch Krusten geschützt wird, die sich durch Zusammenschmelzen der Klinker mit der Asche des Brennmaterials bilden. **(Candolt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1234.)**

Über die Verwendung von Beton aus reinem Zement als Material zur feuerfesten Auskleidung von Zementbrennöfen siehe **Valeur, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 303.**

Für die Zementindustrie kommen als feuerfeste Materialien tonhaltige, oxydhaltige oder kohlenstoff- bzw. carbidhaltige Stoffe in Betracht. Unter den oxydischen Produkten wurden nach **K. Endell** besonders mit den Dynamidonsteinen gute Erfolge erzielt, während Kohlenstoffsteine für oxydierende Flamme überhaupt nicht in Betracht kommen und die Carbidsteine gegen kalkreiche Stoffe nicht genügend widerstandsfähig sind. Gut verwendbar waren auch Klinkerbetonsteine, die aus 1 Tl. Zement und 2 Tl. Drehofenklinkern hergestellt wurden. **(Zement 8, 238.)**

Zur Ausfütterung von Drehöfen, Kesseln oder Maschinen, die starker Hitze ausgesetzt werden sollen, überschichtet man mehrere Lagen feuerfester Ausfütterungsmassen, die abwechselnd Asbest in größeren bzw. geringeren Mengen enthalten oder überhaupt asbestfrei sind. **(D. R. P. 227 249.)**

Zur Ausfütterung von Drehrohröfen in der gegen die Angriffe von Alkalien und Säuren gefährdeten Sinterzone verwendet man Zirkonroherz, das in hoher Hitze versintert und von selbst fest brennt. **(D. R. P. 298 798.)**

Allgemein gilt, daß sauere Reaktionen im Ofen saure Steine als Auskleidungsmaterial erfordern und ebenso bei Bildung basischer Schlacken eine basische Ausmauerung nötig ist. Im Zusammenhang mit dieser Grundregel ist für Sulfatöfen ein dichter und hartgebrannter saurer Stein zu verwenden, die Steine für Glover- und Gay-Lussactürme müssen sehr säurefest sein und darum viel Kieselsäure und wenig Tonerde enthalten, während ihre Temperaturbeständigkeit nicht besonders groß zu sein braucht. Letzteres gilt auch für Kalköfensteine, wohl aber muß deren mechanische Festigkeit bedeutend sein. Man stellt auch kombinierte Steine her, um auf einer basischen Grundlage während der Formung eine sauere Schamotteauflage zu schaffen, doch müssen diese beiden verschiedenartigen Mischungen beim Trocknen und Brennen den gleichen Schwindungskoeffizienten zeigen. Solche feuerfesten Steine können dann im Betrieb an ihrer Oberfläche saueren und an ihrer Unterseite basischen Einflüssen ausgesetzt werden. **(C. Schärtler, Chem. Ind. 1907, 57.)**

Ein dichtes, hartes, saures Futter für elektrische Schmelzöfen erhält man aus 15 Tl. Quarz, der Korngröße von 4—7 mm, und je 1 Tl. Teer und gebranntem Ton. **(Norw. P. 30 943.)**

Ein für Natron- und Sulfatschmelzöfen der Cellulosefabrikation geeignetes Ofenfutter besteht aus einer Mischung von evtl. Magnesia-, Eisen- und Tonerdesalze enthaltendem Ätzkalk mit völlig wasserfreiem, destilliertem Teer, der als Bindemittel dient und die Zersetzung des Ätzkalkes verhindert. **(D. R. P. 126 242.)**

Über die Herstellung basischer Ofenfutter aus Kalk-, Dolomit- oder Magnesitmassen mit Teer oder anderen Bindemitteln siehe auch die in **D. R. P. 6080, 11 539, 11 561, 13 593, 13 971, 13 086, 12 250, 12 196, 10 631, 10 472, 14 468** usw. beschriebenen älteren Verfahren.

Zur Herstellung von Ofenfutter verwendet man z. B. nach **D. R. P. 6080** ein Gemisch von 80 bis 85 Tl. Kalk, 10 Tl. Ton oder Hochofenschlacke und 5 Tl. Wasserglaslösung. Der Mörtel oder die Kunststeinmasse eignet sich besonders zur Fütterung von Stahl- oder Flußeisenöfen.

Ein basisches Futter für Zementöfen besteht z. B. aus kohlensaurem Kalk allein oder zusammen mit kohlensaurer Magnesia und so viel Ton, daß die Masse nach dem Brande Zementrohmischung ergeben würde, oder aus Hochofenschlacke oder Pulver von Diabas und Dolerit. Die Masse wird entweder mit Wasser oder mit Teer oder Asphalt eingestampft oder als Putz aufgetragen. **(D. R. P. 22 696.)**

Als Ofenfutter für Kalkstickstofföfen verwendet man nach **D. R. P. 330 943** Quarzit, Zement und Zementbeton mit und ohne Klinkerzusatz und verhindert so das Anbacken der Kalkstickstoffschmelze an den Ofenwänden.

539. Feuerfeste Mörtel und Stampfmassen.

Ein richtig bereiteter Schamotteziegelmörtel soll nicht nur im Feuer erhärten, sondern auch an der Luft genügend fest abbinden. Zusätze von Kalk, Lehm oder Salz sollen, da sie die Feuerfestigkeit des Materiales herabsetzen, vermieden werden. Im allgemeinen richtet sich die Art dieser Mörtelbereitung nach dem speziellen Verwendungszweck, so daß sich allgemeine Angaben nicht machen lassen und die Auswahl des Mörtels am besten dem Schamottefabrikanten überlassen bleibt. **(F. Böhring, Tonind.-Ztg. 40, 679.)** Im Anschluß an diese Angaben hebt **E. Trab ebd. S. 709** hervor, daß guter feuerfester Mörtel, der, ohne zu schmelzen, bei der Ofentemperatur sintern soll, stets etwas Flußmittel enthalten muß, wobei jedoch Kochsalz nur bedingt als solches aufzufassen ist, da es sich bei der Ofentemperatur jedenfalls verflüchtigt.

Nach **F. Mehlhorn, Tonind.-Ztg. 1911, 1666** wird eine feuerfeste Mörtelmischung am besten hergestellt aus 4—1 Tl. gemahlener Schamotte und 1 Tl. Ton, erstere kann man bei der Herstellung saurer Steine auch durch guten Quarzsand ersetzen. Dinassteine vermauert man am besten mit fein gemahlener Dinasmasse, die mit höchstens 1 proz. Kalkmilch angemacht ist, während Kohlenstoffsteine durch einen Mörtel verbunden werden, der aus einem Sirup von Koksstaub und 20% fettem Tonmehl besteht.

Schamottemörtel, der auf 30—40 kg des Trockengewichtes einen Zusatz von 1 l Kaliwasserglas erhält, worauf man nach gründlicher Durcharbeitung mit Wasser anteigt, hat sich nach **G. H. Liebau** sehr gut bewährt, da er beim Verarbeiten geschmeidig bleibt, frostbeständig ist und bedeutende Bindekraft an der Luft und im Feuer äußert. Es empfiehlt sich nicht, das Wasserglas durch trockenes Wasserglaspulver zu ersetzen, da letzteres eine innige Mischung der Bestandteile verhindert. **(Tonind.-Ztg. 40, 855.)**

Auch im Feuer rissig gewordene Schamotteformsteine lassen sich mit diesem dickbreiigen Gemenge aus Schamottemehl und Kaliwasserglas ausbessern. Zerbrochene Formsteine werden nach Verkittung mit dem Wasserglasmörtel zur Erzielung des festen Verbandes nochmals zu Rotglut erhitzt. Für feuerfeste Futtersteine in Kochapparaten wählt man jedoch besser einen Kitt aus Scherbenpulver und geschmolzenem Schwefel, den man flüssig in die Fugen oder Risse eingießt. **(F. Janitz, Tonind.-Ztg. 1917, 80;** vgl. ebd. die Abhandlung von **G. H. Janke** über Ausbesserung von Ofenrissen **S. 204.)**

Feuerfeste Magnesitmörtel wurden früher mit Teer als Bindemittel (z. B. ein Gemisch von 80—90% gesintertem Magnesitpulver und 10—20% wasserfreiem heißen Steinkohlenteer) verwendet, neuerdings verarbeitet man nach **Techn. Rundsch. 1912, 131** fast ausschließlich ein Gemisch von 80% totgebranntem und 20% schwachgebranntem, also noch kaustischem Magnesit.

Zum Abdichten des basischen Futters von elektrischem Widerstands-, Induktions- und kombinierten Öfen versetzt man die aus Magnesit bestehende Oberschicht des Ofenfutters mit Wasserglas. **(D. R. P. 242 692.)**

Zur Herstellung feuerfester, basischer, die Wärme schlecht leitender Steine verkittet man Zementklinker oder körnigen Kalk mit hochbasischen Schlacken von metallurgischen Prozessen oder mit geschmolzenem Zement als Bindemittel. **(D. R. P. 214 234.)**

Zur Herstellung eines gut haltbaren Mörtels zur Ausmauerung des Ofeninneren von Zementbrennöfen setzt man dem üblichen Gemenge von Zementgrieß und Zement noch Kalkhydrat zu. **(D. R. P. 220 383.)** Da auch der feingekörnte Zementgrieß die Versinterung der Mörtelmasse ungünstig beeinflußt, läßt man ihn nach dem Zusatzpatent bei Bereitung der Ausfütterungsstampfmasse für Drehrohröfen oder bei der Gewinnung von Formstücken, die in den auszumauernden Drehrohröfen eingesetzt werden sollen, überhaupt fort und erhöht statt dessen den Kalkhydratzusatz von 20 bis auf 50% bzw. bemißt die Mengen überhaupt so, daß die Sinterung des Ofenfutters sich bei der im Ofen erreichten Höchsttemperatur vollzieht. **(D. R. P. 243 933.)**

Bei der Herstellung von Ofengewölben und Wandungen aus Steinen, die in der Hitze schwinden, bettet man in den zwischen die Steinfugen eingebrachten Mörtel Materialien (Metallstäbchen oder Drahtnetze) ein, die mit den Steinen unter Volumvergrößerung verschlacken und so dem unangenehmen Schwinden des Mörtels in den Steinfugen bzw. der Steine entgegenwirken. Zweckmäßig wird die Feuerseite der Steine mit einem Bewurf aus feuerfestem Mörtel versehen, der ebenfalls diese Materialien, vor allem Eisen, in Form von Drehspänen, Walzensinter oder Hammerschlag enthält. Diese Kruste, die etwas weniger feuerbeständig ist als die Magnesitsteine, backt gut zusammen und greift, weil sie ausgesprochen basisch ist, die Steine nicht an. **(D.R.P. 273 364.)**

Zur Herstellung einer feuerfesten Stampfmasse zur Auskleidung von Öfen oder Koksöfentüren oder geformten Gegenständen verwendet man statt des sonst üblichen Kieses oder Steinschlages zur Betonherstellung ein mit Wasser befeuchtetes Gemisch von 3 Tl. gekörnter Klinker mit 2 Tl. Zement. **(D. R. P. 134 820.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Beton Flußspat, Feldspat oder ein anderes Flußmittel zu und verhindert so ein Zerspringen der erkalteten, feuerfesten Zementbetongegenstände. **(D. R. P. 152 459.)**

Eine Koksofentürfüllmasse besteht aus durch Einstampfen von Zement, Schamotte und Asche erhaltenem schlecht wärmeleitendem und hitzebeständigem Beton. **(D. R. P. 254 449.)**

Ein Mörtel zum Ausfugen und Ausbessern von Koksöfen und anderem feuerfesten Mauerwerk besteht aus 100 Tl. geglühtem und pulverisiertem Quarzit, 15 Tl. Eisenerz, 10 Tl. Soda und 10 Tl. Dextrin. **(D. R. P. 263 703.)**

Zur Herstellung einer feuerfesten Stampfmasse als Ausfüllmaterial für Koksofentüren verarbeitet man 75% feuerfesten Steinschrott, 20% Schamottemörtel und 5% Wasserglas mit oder ohne Zusatz von 10% Graphit, wie er sich im Kokereibetrieb an den Ofenwänden und in dem Steigrohr absetzt. Der Zusatz des Wasserglases bewirkt gleichmäßige Struktur der Masse, die durch dieses Bindemittel an Hitzebeständigkeit und Dehnungsfähigkeit nicht verliert. **(D. R. P. 283 303.)**

Bei Herstellung einer mit Teer bereiteten basischen Futtermasse wird diese in den Drehrohröfen hinter eine aus Eisenblechsegmenten gebildete Schalung gestampft. **(D. R. P. 284 809.)**

Zur Erhöhung der Haltbarkeit feuerfester Ziegel oder Ofenausfütterungsmassen im Feuer netzt man ein Gemenge von Zementgrieß, Zement und Kalk oder Magnesia oder Dolomit mit Wasser und formt bzw. stampft die Masse direkt in die Öfen ein. **(D. R. P. Anm. Sch. 33 662, Kl. 80 b.)**

540. Feuerfeste Fugen-, Dichtungs-, Schmelzkitte.

Zum Dichten feuerfester Körper erzeugt man in den Poren der Steine nicht verbrennbare Niederschläge, von zu festen Körpern verbrennenden Gasen z. B. in der Weise, daß man den hocherhitzten Körper auf der einen Seite mit Siliciumwasserstoffgas, auf der anderen Seite mit Luft oder Sauerstoff behandelt, so daß durch deren Wechselwirkung im Innern der Masse Siliciumabscheidung erfolgt. **(D. R. P. 200 241.)**

Zur Abdichtung von Fugen oder zur Verhütung der Rißbildung in Mauerwerk, besonders bei Dampfkesseln, verwendet man eine Mischung von 50 Tl. Asbestmasse aus Asbest, Kieselgur, Ton und Dextrin, 3—4 Tl. Schweißsand und 3—4 Tl. Kalk. Der mit Wasser angerührte Mörtel bildet in den Fugen einen zusammenhängenden elastischen Körper, der allen Wanderungen der Mauerwerksteile folgt, ohne zu zerreißen. **(D. R. P. Anm. R. 35 367, Kl. 80 b.)**

In **Dingl. Journ. 130, 399** wird empfohlen, zum Verkitten der Risse in Stubenöfen, ebenso auch beim Setzen neuer Öfen ein breiiges Gemenge von gesiebter Holzasche, gesiebtem Lehm und etwas Salz zu verwenden.

Dem zum Zusammensetzen von Kachelöfen dienenden Lehm setzt man zur Erzielung größerer Haltbarkeit des Bindemittels 25% Borax zu. **(Pharm. Zentrh. 1860, 3.)**

Ein Kitt für Ofentüren, der sofort verbraucht werden muß, besteht nach **D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 16** aus einem wässerigen Teig aus 120 Tl. Eisenfeile, 2 Tl. gepulvertem Salmiak, 8 Tl. Feldspatpulver und 1 Tl. Schwefelblumen.

Zum Kitten von Glasretorten wird im **Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 1876** ein Kitt aus Graphit, Lehm und Borax und ferner ein Kitt aus 5 Raumteilen Glaspulver, 5 Tl. Schamottemehl und 1 Tl. Boraxpulver empfohlen.

Nach **F. P. 419 092** erhält man einen feuerbeständigen Kitt zum Verstopfen der Risse an Gasretorten aus einem Gemisch von Sand, Kalk, plastischem Ton, Eisenoxyd, Borax, Schwefel und Quarz- oder Feldspatpulver.

Zum Kitten der Porzellankapseln verwendet man nach **Sprechsaal 1912, 348** einen Feuerkitt aus 45 Tl. Schamottemehl von Kapselscherben, 40 Tl. hochfeuerfestem Ton, 15 Tl. Wasserglas und der nötigen Wassermenge oder ein breiiges Gemenge von 65 Tl. feuerfestem Ton, 30 Tl. Feldspat und 5 Tl. Bleioxyd mit Wasser; ebenso eignet sich auch ein Gemenge von gleichen Tl. der zur Verwendung gelangenden, also zu brennenden Porzellanmasse und der zugehörigen Glasur. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß gekittete Kapseln nur oben auf die Kapselstöße gesetzt werden dürfen, da sie leichter springen als die gepreßten Kapseln und dann den ganzen Stoß gefährden.

Um Glas- oder Porzellangefäße auf freiem Feuer erhitzen zu können, bestreicht man die Kochflächen mit einem Teig aus Ziegelmehl und Leinölfirnis, übersiebt mit grobkörnigem Sand und

trocknet im Ofen. Dieselbe Masse dient auch, ohne Sand, als vortrefflicher Kitt für Porzellan- und Serpentinmörser usw. Für Porzellan nimmt man statt der Bleiglätte Bleiweiß und Gips oder Kreide statt Ziegelmehl, in jedem Falle wird der Kitt nach einigen Tagen steinhart. (**Dingl. Journ. 118, 238.**)

Zur Wiederherstellung gesprungener Ton- oder Porzellantiegel bestreicht man die Bruchstellen nach **S. Lehner (Lit. Bd. II [496])** S. 73 mit einem wässerigen Brei von je 10 Tl. gelöschtem Kalk und Borax mit 5 Tl. Bleiglätte, vereinigt die Stücke, trocknet und glüht.

Zur innigen Verbindung von Steingut mit Glas verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1910, 305** einen Schmelzkitt, den man durch Anrühren eines fein gepulverten Gemenges von 40 Tl. Bleiglätte, 25 Tl. weißem Quarzsand und 35 Tl. Borax mit Leimwasser erhält. Die gekitteten, durch Draht zusammengehaltenen Stücke werden nach dem Trocknen des Kittes in einer Muffel zur starken Rotglut erhitzt, wobei der glasurartige Kitt mit den zu kittenden Stellen zusammenschmilzt. Unter der Voraussetzung, daß die zu kittenden Körper ebenso wie der Kitt annähernd gleiche Ausdehnungskoeffizienten haben, hält natürlich diese Art der Verbindung besser, als wenn man einen gewöhnlichen nicht schmelzbaren Kitt, z. B. aus 63 Tl. gebranntem Gips, 12 Tl. gebranntem Kalk, 25 Tl. Eiweiß oder einen Wasserglaskitt usw., verwendet.

Um Porzellanschalen säurefest zu verkitten, kann man nach **Techn. Rundsch. 1911, 499** entweder einen im Muffelofen zu brennenden Schmelzkitt aus 50 Tl. Glasmehl, 40 Tl. Schamottemehl und 10 Tl. Borax und der Wassermenge verwenden, die zur Herstellung eines dicken Breies nötig ist, oder einen warm anzuwendenden Kautschukkitt aus 70 (bzw. 50) Tl. kleingeschnittenem Rohkautschuk, 6 Tl. Hammeltalg (oder 35 Tl. Leinölfirnis) und 24 Tl. Kaolin.

Zum Ausfüllen feiner Risse, die sich an Postamenten größerer Porzellanfiguren im Schmelzfeuer häufig bilden, verwendet man nach **Sprechsaal 1912, 555** meistens einen kalt anzuwendenden Kitt, z. B. aus 4 Tl. Gips, 1 Tl. Gummi arabicum und der nötigen Menge kalt gesättigter Boraxlösung (auch ein Brei von Wasserglas und naß gemahlenen Porzellanscherben tut denselben Dienst), oder man benützt Kitte, die gebrannt werden müssen, und geht dann für Muffelfeuer (bei SK 010—07) von einem Gemenge von 6,4 Tl. Scherben der verwendeten Masse und 3,6 Tl. eines Bleiflusses aus, den man aus 7,5 Tl. Mennige und 2,5 Tl. Quarzsand erhält. Für Porzellanglattfeuer nimmt man ebenso ein Gemenge von 12—15 Tl. fein gemahlenen Porzellanscherben, 7 Tl. Glasurpulver (von der zur Masse gehörigen Glasur) und 2,5 Tl. Zinnoxyd. Die Pulver rührt man mit dextrin- oder gummiarabicumhaltigem Wasser zu einem Brei an. Natürlich können die Kitte in der Farbe des Scherbens entsprechend gefärbt werden.

Andere Schmelzkitte, die z. B. aus konzentrierter Wasserglaslösung und fein gemahlenem Feldspat bestehen, werden bei etwa 1250—1300° eingebrannt. Diese Kitte, die z. B. zum Zusammenkitten gesprungener Hochspannungsisolatoren dienen, können nach **Dingl. Journ. 110, 417** auch für niedere Schmelztemperaturen hergestellt werden. So schmilzt z. B. ein Glaskitt aus 4 Tl. Mennige und 1 Tl. fein gemahlenem Sand bei 800°, eine Mischung von 9 Tl. Mennige, 5 Tl. calciniertem Borax und 3 Tl. Sand schon bei 650—700°. Allen diesen Gemengen kann man, wenn es sich um das Vereinigen weißer Geschirre handelt, 5—10% reines Zinkoxyd zu setzen. Die erkaltete Masse wird fein gerieben, mit Tragantwasser angerührt, auf die Lötstellen der zerbrochenen Gegenstände aufgetragen und nach dem Eintrocknen vorsichtig unter der Muffel eingebrannt.

Zur Verbindung von Glas und Metall (**[692]**) oder Porzellan und Glas, also zur Herstellung von Porzellan mit angeschmolzenen Glasteilen, verwendet man Borosilicatgläser, die neben Natrium-, Calcium- und etwas Aluminiumoxyd Magnesium und außer Kieselsäure 10—20% Borsäure enthalten. Man vermag nach diesem Verfahren metallische Stromzuleitungen ohne Zuhilfenahme eines Kittes an vakuumdichte Porzellangefäße herzustellen, und ebenso kann man Metallstücke unmittelbar oder mit Hilfe von Zwischengläsern in das Borosilicatglas einschmelzen, da das Glas etwa den Ausdehnungskoeffizienten des Porzellanes besitzt. (**D. R. P. 282 840.**)

Über Magnesiaschmelzkitte siehe **Tonind.-Ztg. 1917, 925.** Über die gewöhnlichen Porzellan- und Glaskitte **[690 ff.]**.

541. Feuerfeste Anstriche und Überzüge. Schwefelfeste Schichten.

Zur Herstellung von Ofenfuttermörteln oder -anstrichen wurde vorgeschlagen, ein Gemisch von Bauxit mit Kalkmilch oder von Chromerz mit Kalkmilch zu verwenden. (**E. P. 2775/1885.**)

Über eine besondere Art der Ofenauskleidung durch Versprühen eines Teiges aus dem hochfeuerfesten Hytempitzement mit Wasser mittels Preßluft siehe **Chem. Met. Eng. 21, 153.**

Streichmassen für Gußstahlformen bestehen z. B. aus 25% Tiegelschalenmehl, 46,5% Schamottesteinmehl, je 12,5% grünem Formsand und weißem Ton und 3,5% Potlohe. Die eingestrichene Masse wird poliert, im Ofen erhitzt und mit einem Überzug aus je 12,5% Schamotte, Koksmehl und weißem Ton, 50% Schamottesteinmehl und je 6,25% Gips und Potlohe versehen. (**D. R. P. 28 267, 28 314 und 28 315.**)

Zur Herstellung einer Ausstreichmasse für die inneren Formwandungen für Stahl- und Eisenguß wird nach **D. R. P. 219 520** eine Mischung von Ton, Schamotte, Graphit, Salz, Soda und Dextrin verwendet.

Nach **D. R. P. 242 692** erhält man einen dichtenden Überzug für das basische Futter elektrischer Öfen aus einer verdünnten Wasserglaslösung (1 : 20) und so viel Magnesitpulver, daß die Masse sich zusammenballt und stampfbar wird.

Zur Herstellung einer Anstrichmasse für Schmelz- und Gußtiegel verschmilzt man die einem Molekül Kieselsäure und 6—7 Mol. Tonerde äquivalenten Mengen der beiden Stoffe und bringt die gemahlene Masse als Eingabe auf die Tiegel auf. **(D. R. P. 289 087.)**

„Diamantin", ein Schutzmittel für feuerfeste Steine, wird nach **C. Löser, Chem. Ind. 1905, 643** durch Erhitzen von Tonerde mit sehr wenig Kieselsäure im elektrischen Lichtbogen auf etwa 3000° erhalten. Die Masse wird mit wenig hochfeuerfestem, plastischem Ton zu einem Brei verrieben, der auf die Steine aufgestrichen wird und sie nach dem Trocknen vor dem Angriff durch Flugasche, Schlacken, schmelzende Metalle und Gläser schützt.

Zur Erhöhung der Haltbarkeit fertiggebrannter Schamottesteine, die eine Betriebshitze von 1000° aushalten müssen, tränkt man die Steine nach **D. R. P. 140 903** mit Chlormagnesiumlösung. Im Betrieb tritt Zersetzung des Salzes ein, die Salzsäure entweicht, und das zurückbleibende Magnesiumoxyd füllt die Poren aus, wodurch die Haltbarkeit, Undurchlässigkeit und die Widerstandsfähigkeit der Steine gegen schmelzende Alkalien erhöht wird.

Bei der Herstellung hochfeuerfester keramischer Gegenstände erzeugt man auf ihrer Oberfläche nach Auftragen einer dünnen Graphitschicht in einer möglichst feinen Suspension stark entwässerter Hydrate von Zirkonerde oder Thoroxyd bei einer Spannung von 200 Volt elektroosmotisch einen mehrere Millimeter dicken Belag der feuerfesten seltenen Erde in äußerster Feinheit und Gleichmäßigkeit, da der elektroosmotische Vorgang zugleich ein Verfeinerungsprozeß ist, und brennt diesen Belag dann ein. **(D. R. P. 289 992.)**

Zum Schutze von eisernen Hochofenwindformen gegen herabtröpfelndes flüssiges Eisen bedeckt man die Oberfläche und die ihr nächstliegenden Partien der Formen mit einer aus Salzen der Flußsäure und Zinkstaub oder anderen metallischen oder mineralischen Zusätzen bestehenden Schicht. **(D. R. P. 319 938** und **321 033.)**

Um zwar feuerfeste, aber bei hoher Temperatur durch Luftangriff leicht zerstörbare Gegenstände aus Kohle (Elektroden, Muffeln, Tiegel u. dgl.) beständiger zu machen, werden sie nach **A. P. 895 531** mit Siloxikon, d. i. einer Masse, die aus Kieselsäure und Kohle im Verhältnis von 2 SiO_2 : 5 C zusammengesetzt ist, überzogen [470].

Als Überzugsmaterial und zur Wiederherstellung für Tiegelschmelzöfen, Schweiß- oder Flammöfen, auch für Gasretorten eignet sich das Carborundum, das man in einer Mischung mit Wasserglas im Verhältnis wie 3 : 1 in der Dicke von etwa 0,5 mm aufträgt. Diese Schicht widersteht auch den höchsten in der Feuerungstechnik vorkommenden Hitzegraden. Zum Dichten der Gasretorten wendet man jenen Wasserglas-Carborundumteig zusammen mit 50% Ton an. **(P. M. Grempe, J. f. Gasbel. 1919, 734.)** Dieselben Angaben finden sich **ebd. 1894, 964;** vgl. **R. Sotter, Sprechsaal 1904, 335.**

Über Herstellung eines Carborundanstriches für Ofenausmauerung siehe ferner **H. Hamburger, Chem.-Techn. Wochenschr. 1917, 226.**

Zur Herstellung eines dichten, säurefesten Überzuges auf Steinen bringt man auf die Oberfläche des Gegenstandes nach **D. R. P. 153 687** eine Mischung von geschmolzenem Schwefel mit Graphit bei einer Temperatur auf, die unterhalb der Schmelztemperatur des Schwefels liegt.

Zur Herstellung eines Überzuges von Tonerde oder Tonerdesilicat oder einem Gemisch beider im Innern des Schmelzraumes von Schmelzöfen zum Zwecke der Erhöhung der Haltbarkeit der Öfen, setzt man dem geschmolzenen, sauerstoffhaltigen Metall, das siliciumarm ist, Aluminium oder Aluminiumlegierungen zu, so daß sich bei der Desoxydation des Metallbades Tonerde abscheidet, die sich an den Wandungen des Schmelzraumes festsetzt und sie gegen die Einwirkung des Bades schützt. Wenn die Schicht die gewünschte Stärke erreicht hat, so kann auch ein siliciumreicherer Einsatz verarbeitet und weiter statt des Aluminiums auch ein anderes Desoxydationsmittel benutzt werden. **(D. R. P. 243 632.)**

Zur Auskleidung von Schwefeldestillationsretorten verwendet man eine gegen siedenden Schwefel widerstandsfähige Eisen und Aluminium enthaltende Masse. **(A. P. 1 398 960.)**

542. Feuerfeste Formkörper: Ton, Schamotte allgemein.

Die Erweichungstemperatur eines Ziegels aus feuerfestem Tonmaterial soll hoch genug sein, damit die Masse unter normalen Arbeitsumständen nicht schmilzt. Doch ist andererseits ein Feuerfestigkeitsgrad, der höher ist, als die vollkommene Sicherheit ihn erfordert, nicht erwünscht, da solche Ziegel weniger dauerhaft sind. Die Brenntemperatur soll hoch genug sein, um jede Nachschwindung auszuschließen, und schließlich muß von einem feuerfesten Ziegel verlangt werden, daß seine dichte, geschlossene Struktur ihn befähigt, dem Angriff der Ofengase und des Flugstaubes gut zu widerstehen. **(S. W. Mellor, Sprechsaal 46, 51.)**

Diesen Anforderungen genügen bei richtiger Aufbereitungs- und Verarbeitungsweise die „neutralen" feuerfesten Tone, entsprechend der Formel $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, und die mageren, „sauren" Tone (als Fundstätten besonders hervorzuheben: Großalmerode, Neurode, Koblenz, Passau, Klingenberg, Hettenleidelheim, Rakonitz in Böhmen, Garnkirk in Schottland usw.). Sie werden, und zwar die ersteren für Hoch-, Koks- und Zementöfen, die sauren Arten für Glashäfen und Martinöfen, in der Weise aufgearbeitet, daß man einen Teil des Tones bei hoher Temperatur

zu Schamotte brennt, das Brenngut mahlt und mit dem anderen Teil des Tones zu Steinen formt, die dann getrocknet und so dicht wie möglich bei SK 9—12 gebrannt werden. Zur Erhöhung der Feuerfestigkeit setzt man der Masse Tonerde zu. (Über Aufbereitung der Schamotteindustrierohstoffe siehe **G. Bergau, Tonind.-Ztg. 38, 564.)**

Bei der Herstellung dieser Art feuerfester Produkte ist es wichtig zu beachten, daß Titansäure den Schmelzpunkt aller übrigen tonigen Bestandteile, z. B. des Kaolins, bei Gegenwart von 10% um 5 SK, bei Anwesenheit von 20% um 10 SK heruntersetzt, so daß es sich empfiehlt, die Kaoline und Tone, die häufig bis zu 2% Titansäure enthalten, auf deren Gehalt zu prüfen. **(R. Rieke, Sprechsaal 41, 405.)**

Ebenso wirken Magnesiumoxyd und Kieselsäure als Flußmittel für den Kaolin und vermindern seine Feuerfestigkeit. Zur Erhöhung der Feuerfestigkeit des gewöhnlichen Tones kocht man ihn, um ihm die die Feuerbeständigkeit herabsetzendem Stoffe wie Kalk, Magnesia oder Eisenoxyd zu entziehen, mit Salzsäure aus und wäscht die Masse neutral. **(Berzelius, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1847, 293.)**

Bei Gegenwart von Alkali sintern solche Tone (z. B. der Mülheimer) schon bei Rotglut zu dichten Steinen, die auch bei hoher Weißglut nicht schmelzen. Korngröße des Schamottemehles und Art des Erhitzens spielen allerdings auch eine Rolle insofern, als rasches Erhitzen die Fließtemperatur des Tones erhöht. Diese Schamottemassen ertragen Hitzegrade von 1600—1770° (SK 27—35), die Schamotte F der Berliner Porzellanmanufaktur sogar Temperaturen von SK 37. Die Steine sind stets porös, leiten in der Hitze den elektrischen Strom und sind um so widerstandsfähiger gegen schmelzende Gläser, je dichter sie bei hoher Temperatur gebrannt wurden.

Gegossene feuerfeste Tonwaren werden nach einem Verfahren von **J. B. Shaw (Transact. of the Amer. Ceram. Soc. 45, 467)** wie folgt hergestellt: Die Gießmasse, die einen Tag vor dem Gießen angesetzt und eine Stunde lang gerührt wird, besteht aus 1,5 Tl. plastischem Ton, 1 Tl. sandigem Ton und 1 Tl. Scherben von Feuertonware. Sie wird auf einem Kollergang gemahlen und fällt durch ein 10-Maschensieb in den Mischer, wo sie mit einer erwärmten Lösung von 400 Tl. Wasser und 20 Tl. Wasserglaslösung von 50° Bé angerührt wird. Nun wird die Masse in Gipsformen gegossen, in denen sie völlig trocknet. Die Länge des Verweilens des Formlings in der Form richtet sich nach der Dicke des gegossenen Gegenstandes. Auf die fertiggemachten und gegossenen, getrockneten Stücke wird mit einer Bürste eine Engobe folgender Zusammensetzung aufgetragen: 20—45% Feldspat, 10—40% Flint, 30—60% Chinaclay, 0—10% Kreide, der man eine heiße Gelatinelösung zusetzt. Das Auftragen erfolgt in mehreren dünnen Schichten und in Zwischenräumen von je einem Tag. Die z. B. aus 24,50 g Cornish stone, 41,25 g Feldspat, 15,00 g Quarz, 14,00 g Kreide, 8,25 g Zinkoxyd, 2,50 g Chinaclay und 21 g Gelatine zusammengesetzte Glasur wird behandelt und aufgetragen wie die Engobe, dann wird das Stück in einem Muffelofen bei SK 8—10 fertig gebrannt.

543. Schamottewaren. Feuerfeste Isolierplatten. Scherben und Zusätze. Hartfeuerporzellan, Metallirdenware, Eisensteinklinker, Hessische Tiegel.

Die Herstellung feuerfester Muffeln ist in **Tonind.-Ztg. 44, 168** beschrieben.

Nach **Sprechsaal 1911, 690** wird eine Muffelmasse, die nicht zu viel Bruch liefert, hergestellt aus 4 (9) Tl. Bennstädter Kapselton, 3 (2) Tl. Tirschenreuther Kapselerde, 4 (4) Tl. Schamotte (grob- bis mittelkörnig) und 3 (1) Tl. Schamotte (mittel- bis feinkörnig). Die eingeklammerten Ziffern beziehen sich auf eine zweite von den 7 Vorschriften des Originales.

Über frost- und wetterbeständige Schamottesteine siehe **C. Wendel, Tonind.-Ztg. 40, 374.**

Über die Anfertigung von Schamottestopfen und Schamotteausgüssen für die Gießpfannen der Stahlgießereien berichtet **E. Hielscher** in **Tonind.-Ztg. 1908, 2071.**

Die Herstellung von Schmelztiegeln aus dem Ton von Großalmerode wurde von **H. Seger** in **Tonind.-Ztg. 1885, 475** beschrieben. — Vgl. **Tonwarenfabrik 1911, 41.**

Über Kapselmassen aus feuerfestem Ton und Porzellanscherben siehe **L. Parthonnaud, Tonind.-Ztg. 37, 36.**

Eine feuerfeste Masse besteht nach **E. P. 6025/85** aus einem Gemenge von 50 Tl. Porzellanabfall, 40 Tl. Portlandzement und 10 Tl. Mennige. Vgl. **E. P. 2775/85.**

Nach **Norw. P. 19 211/08** werden feuerfeste Steine aus 4 Tl. feuerfestem Ton, 2 Tl. pulverisiertem Glasschaum (Celiket) und 1 Tl. pulverisiertem Feldspat hergestellt.

Nach **Dän. P. 14 882/10** werden feuerfeste Klinker hergestellt aus 3 Tl. Borax, 6 Tl. Seesand und 20 Tl. Ton.

Eine feuerfeste poröse Masse für die flammenlose Oberflächenverbrennung erhält man nach **D. R. P. 333 812** durch Brennen eines Gemenges von 30 Tl. bestem fettem, feuerfestem Ton, 25 Tl. magerem Ton, 30 Tl. Magnesia und 5 Tl. Sägemehl. **(D. R. P. 333 812.)**

Eine keramische Masse aus 6 Tl. gemahlenem, gebranntem Porzellan und 1 Tl. Fluß erhält nach **D. R. P. 92 816** zweckmäßig einen Zusatz von 1 Tl. Gips, um die Masse zum guten Abbinden zu bringen und ihr Schwinden während des Trocknens und Brennens zu verhindern. Nach **Zusatz 103 589** muß der Gips durch Zement oder ein Gemisch von Magnesia und Chlormagnesium ersetzt werden, wenn er infolge seines Schwefelsäuregehaltes einen unerwünschten Einfluß auf die Masse ausübt.

Zur Herstellung gebrannter Ziegel aus Schamotte, Sand, Schlacke, Müllasche setzt man der gekörnten Grundmasse 1,5—4% wässerigen Tonbrei zu und erhält ohne Trocknung unter Druck geformte und gebrannte Steine, die nicht schwinden. **(D. R. P. 204 167.)**

Zur Herstellung keramischer Massen mischt man 40% eisenfreies Steingutbruchpulver mit 50—60% Porzellanscherbenpulver, preßt die Masse trocken unter 60—100 Atm. Druck oder formt in nassem Zustande und erhält beim Garbrand einen weißen, gesinterten porzellanartigen Scherben, der nicht reißt. **(D. R. P. 254 513.)**

Zur Herstellung der Masse und Verwertung des Bruches von Porzellanbrennkapseln mischt man dem Masseversatz mäßige Mengen von Kalkhydrat bei und verarbeitet den Kapselbruch als mörtelbildenden Kunststeinstoff. Man erhält aus diesem Kapselmaterial, das der Hauptsache nach neben wenig Kalk, Magnesia und Eisenoxyd, Ton und Schamotte enthält, mit Ätzkalk bei der Brenntemperatur des Porzellans in etwa 30—40 Stunden ein, was Feuerfestigkeit und Haltbarkeit der Massen betrifft, die an Stelle von kieselsäurehaltigem Sand gebrannten Ton enthalten, gleichwertiges Material. **(D. R. P. 278 594.)**

Zur Herstellung gut wärmedurchlässiger Steine für Muffeln, Retorten oder Rekuperatoren vereinigt man in besonderer Weise Schamottemasse und Carborundum. **(D. R. P. 286 206.)**

Kammersteine zur Innenauskleidung von Glasöfen, die nicht spröde sind und in den Kammern nicht zerfallen, erhält man nach einer der zahlreichen in Sprechsaal 1912, 699 angegebenen, erprobten Vorschriften aus je 3 Tl. Hafenschalen und rohem Ton mit 5 Tl. Schamotte (gebrauchte Ofensteine).

Die hoher Beanspruchung ausgesetzten Krählsteine für Erzröstöfen, namentlich zur Verarbeitung von Zinkblende, bestehen nach **D. R. P. 325 970** aus einer Mischung von gleichen Teilen feuerfestem Ton und Chromeisenstein.

Weitere Vorschriften einer Versatzmasse für feuerfeste Schamottesteine, die für Porzellanöfen Verwendung finden sollen, sind in Sprechsaal 1912, 236 angegeben.

Zur Herstellung harter feuerbeständiger Verkleidungen oder Tiegel brennt man die in gemahlenen Koks eingebetteten Tonwarenformlinge in einer bis zur Weißglut erhitzten Kammer und erhält so gegenüber Gefäßen aus Carborundum Körper, die fest und dicht sind und sich durch einmaliges Brennen in der gewünschten Gestalt herstellen lassen. **(D. R. P. 175 055.)**

Zur Herstellung von ungebrannten Schamottewaren für bautechnische Zwecke vermischt man gebrannten Ton oder Kaolin und kieselsäurehaltige Stoffe mit kalkhaltigen Bindemitteln, härtet die Gegenstände unter Dampfdruck und erreicht so, auch ohne den kostspieligen Brennprozeß, daß die Kieselsäure aufgeschlossen wird und ein Zeolith (Calcium-Tonerdedoppelsilicat) entsteht, der hochfeuerbeständig und druckfest ist und die Wasseraufnahmefähigkeit der Masse herabsetzt. **(D. R. P. 295 013.)**

Zur Herstellung ungebrannter feuerfester Produkte, die, ohne zu schmelzen oder zu reißen, gegen hohe Hitzegrade, ferner auch gegen Gase und Dämpfe widerstandsfähig sind, bringt man eine Mischung kalkhaltiger Bindemittel und flußmittelfreier, kieselsäure- und quarzhaltiger Stoffe mit geringem Zusatz von Schamottemehl unter Dampfdruck zur Erhärtung **(D. R. P. 302 877.)**

Zur Herstellung einer feuerbeständigen Isoliermasse aus verbrennbaren Füllstoffen und alkalihaltigen Silicatgrundstoffen setzt man dem Anteigwasser eine Lösung von Aluminiumoxydhydrat in verdünnter Mineralsäure zu, wodurch erreicht werden soll, daß die brennbaren Füllstoffe vollkommen und schnell verbrennen, ehe die Garbrandtemperatur der Formlinge erreicht ist. **(D. R. P. 330 064.)**

Zur Herstellung von porösen feuerbeständigen Isoliermassen setzt man den brennbaren Zusätzen, z. B. der Kohle, vor oder nach der Mischung mit Silicaten Säuren oder mineralsaure Salze zu, formt, trocknet und brennt dann in üblicher Weise. **(D. R. P. 331 026.)**

Die Grundmasse des feuerbeständigen Hartporzellans [530] bildet ein Gemenge von 50 Tl. Tonsubstanz, 25 Tl. Feldspat und 25 Tl. Quarz. Letzterer dient als Magerungsmittel und muß zur Erhöhung der Feuerfestigkeit durch sehr stark vorgebrannte Tonerde ersetzt werden, die keine Eigenschwindung mehr besitzt. Nun steigert zwar die Tonerde die Feuerfestigkeit des Hartporzellans erheblich, doch erweicht die Masse dann wegen ihres hohen Feldspatgehaltes bei nicht viel höherer Temperatur als Hartporzellan mit demselben Feldspatgehalt. Ein Flußmittel, bestehend aus einer Fritte 5 $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6\, SiO_2$ vom Schmelzpunkt SK 13—14, erhalten aus einer innigen Mischung von Feldspat und Tonerde, gibt, zu 350 Tl. mit 300 Tl. Zettlitzer Erde und 350 Tl. scharf gebrannter Tonerde verarbeitet, ein feuerfestes Porzellan, das erst zwischen SK 36 und 38 schmilzt. **(A. Heinecke, Sprechsaal 46, 433.)**

Ein hochfeuerfestes Porzellan mit der Garbrandtemperatur SK 32 erhielt **Heinecke** durch Brennen einer innigen Mischung von Tonerde und Magnesia, Zerkleinern der Masse, abermaliges Brennen, dreimalige Wiederholung des Vorganges und Anteigung der gemahlenen Schmelze zu einer formbaren Masse. Dieses hochfeuerfeste Porzellan übertrifft die üblichen feuerfesten Tone, deren Schmelzpunkt nach Übereinkunft bei SK 26 liegt, an Feuerfestigkeit wesentlich und überdies wird die Masse durch die öftere Wiederholung des Brennens ganz besonders dicht. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, III, 495.)**

Zur Herstellung hochfeuerfester, dichter und im Feuer standfester Gefäße formt man das Gefäß z. B. aus Porzellan als Grundmasse, verglüht es im Schrühbrande, umgießt es sodann,

da diese Hartporzellanschicht, was Feuerfestigkeit betrifft, nicht befriedigen würde, mit einer porösen, aus Tonerde und wenig Ton oder aus Magnesit und geringen Mengen eines Bindemittels gebildeten Außenschicht und brennt jetzt erst gar. **(D. R. P. 261 445.)**

Zur Herstellung einer für Laboratoriumsgeräte besonders geeigneten, Metallgefäße ersetzenden Irdenware durchsetzt man die Tonmasse vor oder nach der Formung und im letzteren Falle vor oder nach dem Verglühen mit einer metallhaltigen Lösung in feinster Verteilung und erhält so keramische Massen, die leicht durchglühbar sind und wegen ihrer guten Wärmeleitfähigkeit und Unangreifbarkeit durch chemische Agenzien geeignet erscheinen, Metall- oder Quarzglasgefäße zu ersetzen. **(D. R. P. 253 075.)**

Zur Herstellung deutscher Eisensteinklinker mischt man nach **D. R. P. 40 024** gleiche Teile fein gemahlenen, roten, fetten Ton und roten Tonschiefer, setzt 5% Eisenerzpulver zu, befeuchtet mit einer Mischung von geschlemmtem Eisenerz und einer 25 proz. Lösung von Eisenvitriol, preßt in Formen, trocknet und taucht die Steine, ehe man sie schließlich 48 Stunden im Oxydations- oder 24 Stunden im Reduktionsfeuer brennt, in ein Bad aus geschlemmtem Eisenerz und einer fast konzentrierten Eisenvitriollösung.

Die bekannten hessischen Schmelztiegel mit einer Feuerfestigkeit von SK 33—34 bestehen aus 44% Kieselsäure, 41% Tonerde, 2% Kalk, 1% Eisen und 2% unbestimmbarer Bestandteile. **(Tonind.-Ztg. 36, 1436.)** Sie werden aus 2 Tl. des besten deutschen Tiegeltons und 5 Tl. reinen feinen Quarzsandes oder aus 2 Tl. Ton und 3 Tl. Zement, evtl. mit Zusatz von 1 Tl. Koks, erzeugt. Über die Fabrikation siehe **Industrieblätter 1874, 456.**

544. Kieselsäure-(Dinas-, Quarzit-)steine allgemein.

Über die Dinassteine, ihre fabrikatorische Herstellung, Eigenschaften und Verwendung unterrichtet eine völlig modern anmutende Arbeit von **C. Bischof** im **Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 1588.** Vgl. **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 553 (Quaglio).**

Eine Zusammenfassung über Herstellung, Verhalten, Einteilung und Bezeichnung der Silica-, Dinas- und Quarzkalksteine bringt **Fr. Wernicke** in **Stahl u. Eisen 40, 432.**

Über die Untersuchung der Quarzite und Silicasteine mittels des Mikroskopes im polarisierten Licht und die Feststellung ihrer Verwendbarkeit auf diesem Wege siehe **F. Wernicke, Stahl u. Eisen 33, 235.**

Eine weitere Abhandlung über die durch wiederholtes Brennen fester werdenden Silicasteine für Koksöfen mit mindestens 94% Kieselsäure und Kalk als Bindemittel (durchschnittliche Zusammensetzung 97—98% Kieselsäure, mit dem Rest auf 100 an Tonerde, Eisenoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Alkalien) findet sich in **Feuerungstechnik 1917, 97.**

Über Quarzite und Silicasteine (Dinassteine) findet sich eine Arbeit mehr theoretischen Inhaltes in **Stahl u. Eisen 33, 235.** Vgl. auch **Tonind.-Ztg. 37, 191**: Herstellung von Dinassteinen.

Deutschland verfügt noch über genügend große Quarzitvorkommen, so daß die Ofensteine aus inländischem Material erzeugt werden können. Nach **F. Fuchs** dürften die Bestände jedoch in einigen Jahrzehnten erschöpft sein.

Keramische Waren aus reiner Kieselsäure (Quarzglas und das weniger reine Quarzgut) sind nur bis zu 1100° widerstandsfähig, da dann die Bildung von Cristoballit eintritt (Kap. **[528]**), sie zeichnen sich durch ihren geringen Ausdehnungskoeffizienten und ihre Säurebeständigkeit aus.

Nach **D. R. P. 258 683** werden zwar auch feuer- und säurefeste Steine aus reinem Kieselsäureanhydrid in der Weise erzeugt, daß man aus Quarzit und Kieselsäuregel (unter Kalkzusatz) Steine formt, diese härtet und ihnen den Kalk durch Behandlung mit Salz- oder Kieselfluorwasserstoffsäure und folgendes Auslaugen mit Wasser wieder entzieht. In dem Zusatzpatent ist jedoch darauf hingewiesen, daß diese Steine bei Hitzegraden zwischen 800 und 1200° zerbröckeln, weil sich bei diesen Temperaturen die Kieselsäureverbindungen zersetzen, ohne daß bei dieser zur Sinterung nicht genügenden Temperatur eine Wiederverfestigung des Steines eintritt. Man setzt der Masse daher gemahlenes Glas oder gemahlenen Ziegelstein zu, also Stoffe, die die Sinterung innerhalb der angegebenen Temperatur vermitteln. Bei sehr hohen Hitzegraden ist der aus Quarzit, kolloidaler Kieselsäure und Kalk bestehende Stein an und für sich beständig. **(D. R. P. 279 386.)**

Auch beim Einbrennen des Herdes in Kupferraffinieröfen verwendet man reinen Quarzsand in linsengroßen Stücken, dem man jedoch ebenfalls, wenn sein natürlicher Gehalt an Tonerde und Eisenoxyd nicht groß genug ist, diese Bindemittel als gemahlenen Bolus oder Eisenoxydulschlacke zusetzt. Das Einbrennen verläuft nach Angaben von **F. W. Siepke** in **Metall und Erz 13, 491** in den fünf aufeinanderfolgenden, näher beschriebenen Operationen des Einbringens und Glühens des Quarzes, des Formens des Herdes und weiter des Brennens, Kühlens und Tränkens und beansprucht im ganzen den Zeitraum von etwa 5—6 Tagen.

Die wirklich feuerfesten Stoffe der Kieselsäurereihe sind die Dinasziegel und die zwischen ihnen und den Schamottesteinen stehenden tonigen Quarzziegel, in denen die Schamotte ganz oder teilweise durch Quarzkörner ersetzt ist.

Nach **O. Böndel** unterscheidet man unter den feuerfesten Schamotte- und Quarzziegeln als Unterabteilungen reine Schamotteziegel aus besten Bindetonen mit Schamottemagerung (sie

sollen übrigens nach **B. Steinmenger** einen Schmelzpunkt über SH 32 besitzen), ferner Sandtonziegel, Quarztonziegel und Quarzschamotteziegel aus bestem Ton mit Sand- bzw. Quarzit- bzw. zum Teil durch Quarz ersetzter Schamottemagerung. Von den Quarzziegeln, erhalten aus Quarzgestein mit Kalkbindung (Kalkquarzziegel), soll man ferner die aus Quarzgestein mit Tonbindung erzeugten Tonquarzziegel oder Tondinas abtrennen. Je nach der Herstellung der Kalkquarzziegel aus Felsquarzit oder Findlingsquarzit unterscheidet man schließlich unter ihnen die Dinasziegel von den Silicatziegeln. **(Tonind.-Ztg. 1919, 1249** bzw. **1336.)** Nach **K. Jacob** kennzeichnet man die Produkte nach den Bindungsverhältnissen mit Ton oder Kalk und unterscheidet die Quarz ton - ziegel von den Quarz kalk ziegeln und weiter beide von den nichtgebrannten, sondern auf andere Weise gehärteten oder abgebundenen Quarzkalksteinen. **(Tonind.-Ztg. 43, 566.)**

Alle kieselsäurereichen Produkte dieser Art neigen in der Hitze zum Wachsen (Tridymitbildung **[528]**, und im Zusammenhang mit dieser Auffassung unterscheidet **P. J. Holmquist** daher Dinasstein, bei denen Körner von wenig verändertem Rohstoff in eine Zwischenmasse von Schlackenstoffen und verglastem Quarz, oder solche, in denen sie in eine Masse von Schlackenstoffen und Tridymitaggregaten eingebettet sind, und schließlich Tridymitsteine, in denen der Quarz vollständig in Tridymit umgewandelt ist.

Nach **O. Rebuffat** wird die beim Brennen von Quarzit beobachtete Bildung von Tridymit durch die Gegenwart geringer Mengen von Phosphorsäureanhydrid bedingt. **(Zentralbl. 1920, IV, 643.)**

Die Ansicht auch anderer Autoren über das Wachsen der Dinassteine bei hohen Temperaturen als eine Folge der Umwandlung der Quarzkernes in Tridymit (siehe z. B. **Tonind.-Ztg. 35, 1323**), wird dadurch bestätigt, daß es gelingt, durch Wahl geeigneter Mengenverhältnisse verschiedener Zusatzstoffe Steine zu erzeugen, die in der Hitze weder wachsen noch schwinden.

Da zur Herstellung der deutschen, feuerfesten Quarzsteine kein englischer Dinassandstein genommen wird, müßte auch die Bezeichnungsweise Dinassteine fallen und wäre nach **P. Berthold** durch Quarzstein zu ersetzen. Auch die Silicasteine, über die sich eine ausführliche Arbeit von **J. Spotts Mc Dowell** in **Bull. Am. Min. Eng. 1916, 1999** findet, müßten je nach dem Bindemittel Quarzkalksteine bzw. Quarztonsteine genannt werden. Für Steine aus Findlingsquarzit empfiehlt sich der Name Quarzitkalkstein bzw. Quarzittonstein und für die aus Quarzsand hergestellten Steine die Bezeichnung Sandkalksteine bzw. Sandtonsteine. **(Tonind.-Ztg. 47, 753.)**

Die Feuerfestigkeit der Dinas- oder Quarzziegel liegt zwischen SK 32—36, doch neigen sie bei diesen Hitzegraden zum Springen. Die Hitzebeständigkeit ist ferner auch an die Form der Massen gebunden, und zwar sind Kompaktkörper (Steine oder Ziegel) feuerfester als Pulver, wie man sie z. B. zur Bereitung feuerbeständiger Mörtel verwendet. Bei Versuchen, die **A. Hahn** mit fünf verschiedenen Steinsorten (Schamottestein, Schiefertonstein, Dinasstein, Quarzstein und ein Stein in Kesselqualität) zur Bestimmung ihrer Feuerfestigkeit anstellte, ergab sich, daß sie durch Pulverisieren erheblich, und zwar durchschnittlich um etwa 1 SK herabgesetzt wird.

Die Brenntemperatur schließlich ist ohne Einfluß auf die Feuerfestigkeit der Ziegel, die auch dann nicht herabgesetzt wird, wenn man diese bis zur Sinterung erhitzt. **(Tonind.-Ztg. 38, 409;** vgl. **W. Grum-Grzimailo** in **Stahl u. Eisen 1911, 224.**

545. Erzeugung der Kieselsäuresteine.

In **Tonind.-Ztg. 1917, 272** gibt **F. Janitz** praktische Ratschläge zur Herstellung der Kalkdinasformsteine.

Man erzeugt Tondinassteine, die aus besten Quarziten unter Verwendung von Ton als Bindemittel hergestellt werden, und Kalkdinassteine, die man in drei Qualitäten fabriziert, und zwar: Für die Eisenindustrie (Siemens- und Martinöfen) aus Findlingsquarzit, für Brenner und Gewölbe der Glasschmelzöfen aus Blockquarzit und schließlich für die Eisenindustrie dann, wenn niedere Temperaturen in Betracht kommen aus minder guten kieselsäurereichen Rohstoffen, in jedem Falle mit Kalk als Bindemittel. Die auf dem Hand- oder Maschinenwege geformten Steine werden gleich nach dem Trocknen bei einer Garbrandtemperatur von SK 17—18 gebrannt. Näheres über die Aufbereitung der Rohstoffe und den mechanischen Teil der Arbeit siehe **Baumat.-Markt. 11, 1347.)**

Für Martinofen - Dinas wird nur guter Quarzfindling verwendet, wie er z. B. im Westerwald und Siebengebirge gefunden wird. Guter Quarzit, der mindestens 95—96% Kieselsäure enthalten soll, muß nach dem Brennen fest und hart bleiben und darf nur in kleine Stücke von muscheligem Bruch zerspringen. Zu Dinassteinen für Glasöfen, Schweißöfen usw. genügt guter Felsquarzit, ferner Kohlensandstein, belgischer Puddingstein usw. Für die zweite Sorte Dinassteine, die man für weniger beanspruchte Stellen oder dort verwendet, wo es nur darauf ankommt, daß die Steine im Feuer nicht erweichen, verwendet man Quarzite verschiedener Herkunft mit geringerem Kieselsäuregehalt, Quarzsand, gebrauchte Dinassteine u. a. m. — Die Quarzgesteine werden zunächst auf Faustgröße und darunter zerkleinert, gründlich mit Wasser gewaschen, wobei gleichzeitig die Trennung in größere und kleinere Stücke erfolgt. Der gewaschene Quarz wird sodann auf die richtige Korngröße zerkleinert und in Kollergängen mit dem Bindemittel und dem nötigen Wasser weiter vermahlen. Das Bindemittel besteht in der Hauptsache aus weißgebranntem Kalk in Form von Kalkmilch. Der Kalkzusatz, als gebrannter Kalk berechnet, beträgt höchstens bis 2,5%. Manche Werke fügen noch ein Flußmittel, wie z. B. Feldspat, Fluß-

spat usw. zu (2—2,5%), auch ein kleiner Zusatz von Ton oder Lehm (0,5—1%) wird häufig gemacht. Ein Zusatz von ca. 5—10% gebranntem Dinasstein ist empfehlenswert. — Die Steine werden nun durch Einstampfen in hölzerne oder eiserne Formen geformt, sodann auf Darren getrocknet und schließlich gebrannt, was im allgemeinen nicht über SK 13—15 geschehen soll. Nach dem Brennen werden die Steine sorgfältig abgekühlt und schließlich sortiert. Ein guter Dinasstein soll nach dem Brennen fest und hart sein und beim Anschlagen einen hellen Klang geben. **(Tonind.-Ztg. 37, 191.)**

Über die Verbesserung der Dinas- und Silicasteine durch Sintern des nicht gemahlenen, sondern nur bis zu gewisser Korngröße gekollerten und geformten Materiales siehe **Tonind.-Ztg. 1918, 693, 706** u. **722.**

Zur Herstellung von Silicasteinen wählt man nur bestimmte Quarzitsorten, die neben 97—99% Kieselsäure, 1—2% Tonerde, 0,5—1,5% Eisenoxyd und Spuren von Kalk enthalten, und deren einzelne Teilchen schon von Natur aus, wie dies z. B. bei den Findlingsquarziten der Tertiärformation der Fall ist, durch ein kieseliges Bindemittel miteinander verbunden sind. Man brennt zur Gewinnung eines möglichst raumbeständigen Silicasteines etwa 20—40% des Quarzites vorher und dann erst im Gemenge mit ungebranntem Material und 1—1,5% Kalk in Ringöfen oder Gaskammeröfen. **(O. Lange, Stahl u. Eisen 32, 1729.)**

Diese Steine aus zerkleinertem Quarzit und wenig Kalk als Bindemittel bleiben auch unter Belastung von 3,5 kg/qcm bis 1470° unverändert, während ein Silicatstein mit Ton als Bindemittel sich schon bei 1350° ändert, Magnesitsteine unter derselben Belastung bei 1550° zerdrückt werden und Chromitsteine bei 1450° plötzlich zerreißen. **(G. H. Brown, Tonind.-Ztg. 37, 44.)** Vgl. dagegen die Bedenken, die **R. Banco** in **Tonind.-Ztg. 37, 736** äußert.

Nach **A. P. 1 363 264** erhält man Silicaziegel durch 8 Tage langes Erhitzen von einem 10 Stunden unter Dampfdruck behandelten Gemenge aus reinem Quarzsand (40-Maschensieb) und 2—5% gelöschtem Kalk auf 1540—1650°.

Das Springen der Quarzitziegel, das seine Ursache in der Umwandlung der Kieselsäure in dem voluminöseren Tridymit hat, läßt sich nach **O. Rebuffat** dadurch vermeiden, daß man der ungebrannten Ziegelmischung geringe Mengen Phosphorsäure zusetzt. **(Chem.-Ztg. Rep. 1921, 146.)**

Als Ersatz für Schamottesteine zur Auskleidung von Kalköfen und Schnitzeltrocknungsanlagen der Zuckerfabriken eignet sich nach **H. Richter** der Crummendorfer Quarzitschiefer, der neben 3—3,5% Tonerde und etwas Eisenoxyd 95—96% Kieselsäure enthält. **(Zeitschr. Ver. D. Zuckerind. 65, 263.)**

Nach **D. Ind.-Ztg. 1878, 58** stellt man feuerfeste Steine her durch Brennen eines geformten Gemenges von reinem Quarzsand mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung. Es bildet sich kieselsaurer Kalk, der die Quarzsteine zusammenhält.

Feuerfeste Steine erhält man auch nach **D. R. P. 44 116** aus einem Gemenge von 80 Tl. Kieselsäure und je 10 Tl. schwefelsaurem Barit und Tonerde. Die Feuerbeständigkeit wird durch Verringern des Kieselsäuregehaltes und Vermehren des Gehaltes an Tonerde entsprechend abgeschwächt.

Die Schwierigkeit der Formung der aus grob gepulvertem Quarz und einem basischen Bindemittel bestehenden Dinassteine läßt sich nach **D. R. P. 69 318** durch einen Zusatz von nicht ganz 1% Kalk (als Gips) und etwas Tonerde oder Magnesia (als Sulfate) beheben.

Bei Herstellung feuerfester Quarzgesteine verwendet man zur Verhinderung des Wachsens und zur Erhöhung des Schmelzpunktes Magnesia als Bindemittel, dämpft und brennt die Formlinge. **(D. R. P. 154 975.)**

Zur Herstellung von Dinassteinen formt man eine innige Mischung von Sand, Portland- oder kalkarmem Zement, in diesem Falle mit Kalkzusatz, läßt die Formlinge an der Luft oder im Wasser abbinden und brennt sie dann gar. Man erspart so den Kesselhärteprozeß dadurch, daß man den die Verkittung der einzelnen Sandkörner bewirkenden Portlandzement als Bindemittel wählt. **(D. R. P. 150 628.)**

Zum Anrühren der hochkieselsäurehaltigen Stoffe wie Quarz, Quarzit, Sand, Kieselgur zusammen mit Kalk bei Herstellung feuerbeständiger Steine verwendet man Sulfitablauge als Zusatz, die mit dem Kalk, dessen Menge man auf 0,5% herabsetzen kann, ein vorzügliches Klebemittel bildet. Die so erhaltenen Formlinge sind schon nach dem Trocknen sehr bruchfest und geben gebrannt Steine, die hohen Hitzegraden und der Einwirkung flüssiger und flüchtiger Schlacken widerstehen. **(D. R. P. 159 377.)**

Zur Herstellung feuerfester Bausteine preßt man nach **F. P. 453 944** 45 Tl. kieselsäurereichen Sand, 2 Tl. Soda und 1 Tl. Ätzkalk nach genügendem Wasserzusatz in Formen, trocknet und brennt die Steine bei etwa 1670°.

Ein feuerfester Stein wird nach **Schwed. P. 26 540/07** erhalten durch Pulverisieren von reinem, vorher auf 1500° erhitztem Quarz und Vermischen dieses Pulvers mit Kalk.

Eine an der Luft steinhart werdende, feuerfeste Masse, die zum Auskleiden großer Schmelzöfen für das sauere Verfahren dienen kann, wird nach **D. R. P. 200 639** hergestellt durch Brennen von geglühtem, völlig reinem Quarzsand mit Wasserglas und 25% Wasser.

Oder man rührt nach **A. P. 961 651** Quarzsand mit Wasserglaslösung an, formt, imprägniert mit Kieselflußsäure brennt, bis das gebildete Natriumsiliciumfluorid verjagt ist, und gelangt so zu säure- und feuerbeständigen Körpern.

546. Siliciumcarbidsteine, feuerfestes Carborundmaterial. — Nitridformlinge.

Zur Herstellung von gegen Feuer, chemische und physikalische Einflüsse beständigen keramischen Waren von Art der Ziegelsteine oder Verblendmassen preßt man ein Gemenge von 92 Tl. Carborund und 8 Tl. feuerfestem Ton unter mäßigem Druck vor und preßt die Platte dann unter hohem Druck in die in der Form befindliche Tonmasse ein. **(D. R. P. 164 276.)**

Zur Herstellung von Gegenständen aus Silicium- oder Borcarbid glüht man die aus Kohle geformten, in das betreffende Carbidpulver eingebetteten Gegenstände, bis der erzeugte Bor- bzw. Siliciumdampf in den Kohlenkörper eingedrungen ist. Mit der Länge der Glühdauer wächst die Durchdringung, so daß man schließlich zu Körpern aus reinem Carbid gelangt. **(D. R. P. 173 066.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens glüht man die aus Kohle geformten Gegenstände eingebettet in ein Gemisch von Kohle mit Sand oder Borsäure bzw. glüht sie nach dem weiteren Zusatzpatent, während sie sich in Hohlräumen befinden, die in einer silicium- oder borreichen Masse ausgespart sind. Dadurch wird vermieden, daß sich die Kohlenkörper mit einer Kruste von Carborundumkrystallen überziehen, die man wieder abkratzen muß, die Oberfläche der Gegenstände bleibt frei, so daß auch die vorher auf den Stücken angebrachten Fabriksmarken sichtbar bleiben. **(D. R. P. 183 133.)** Nach dem Zussatzpatent formt man zwecks Beschleunigung des Silicierens aus einem Gemisch von Kohle mit amorphem Carborundum, anderen siliciumreichen Stoffen oder reinem Silicium Stücke, brennt diese und brennt und siliciert sie dann nochmals im elektrischen Ofen, eingebettet in eine Mischung von Kohle mit Sand oder amorphem Carborundum. Es genügt ein Zusatz von 10—25% Silicium, da man bei stärkerem Zusatz nach dem Brennen leicht rauhe, mit Siliciumkügelchen bedeckte Körper erhalten würde. **(D. R. P. 195 533.)**

Durch Verarbeitung von 9 Tl. gekörntem Carborund und 1 Tl. Ton, der nicht unter 1500° schmilzt und gegen das Siliciumcarbid beständig ist, erhält man äußerst dichte, feuerfeste Carborundgegenstände. **(A. P. 1 204 211.)**

Zur Herstellung von schwerschmelzbaren Massen brennt man ein geformtes Gemenge von Ton, Siliciumcarbid und Eisenchloridlösung bis zu dessen Zersetzung und bis zur Verschlackung des entstandenen Eisenoxyds bzw. brennt ein Gemenge von 100 Tl. Kohlenasche, 3 Tl. Magnesia und der nötigen Wassermenge bzw. formt das zu brennende Gemisch zur Erzeugung von feuerfesten Ziegeln oder Kanalrohren aus Asbest und Wasserglas. **(A. P. 1 197 327** und **1 198 171—172.)**

Zur Herstellung von Gegenständen aus Carborund formt, preßt, trocknet und brennt man einen wässerigen Teig aus Carborundum und Ätzkalk oder einem anderen Erdalkalihydroxyd bei einer Temperatur, die genügt, um das Hydroxyd zu calcinieren, wodurch die zur Auskleidung von Öfen oder zur Erzeugung feuerfester Steine geeignete Masse festen Zusammenhalt erfährt. **(D. R. P. 306 878.)**

Zur Herstellung von Formkörpern, z. B. von Steinen für Öfen, die bei hoher Temperatur zum Graphitieren von Kohle dienen, erhitzt man Gemenge von Siliciumcarbid, Sand und einem verkohlenden Bindemittel wie Teer bis zur Vereinigung des freiwerdenden Kohlenstoffes mit dem Silicium des Sandes. **(D. R. P. 319 465.)**

Über das vom Carborund wesentlich verschiedene Siliciumcarbid Silfrax, das aus festem Kohlenstoff unter Einwirkung von Kieselsäuredämpfen in der amorphen Zone eines Carborundofens bei 1550—1820° als amorphes, gelbes, im Bruch glanzloses, in der Krystallisierzone bei 1820—2220° als krystallinisches, im stahlschwarzen Bruch metallglänzendes Produkt erhalten wird (Crystolon), siehe **Sprechsaal 48, 323.**

Silit besteht im wesentlichen aus Siliciumcarbid und wird nach **D. R. P. 257 468** in der Weise hergestellt, daß zunächst aus einer Mischung von Silicium und Kohlenstoff mit einem Bindemittel (Kolophonium, Paraffin usw.) die Formkörper erzeugt werden, die man dann in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd oder Kohlensäure auf 1400—1500° und sodann weiter auf 1600 bis 1700° erhitzt. Silit wird als elektrisches Widerstandsmaterial für Dauerbelastung unter Glühtemperatur benutzt. Silitröhren haben auch in der Gastechnik Anwendung gefunden. **(H. Großmann, Chem. Ind. 36, 104.)**

Nach **A. P. 1 356 939** erhält man eine feuerfeste Masse von amorphem Aussehen aus Siliciumcarbid und krystallinischem Graphit.

Zur Herstellung zusammenhängender Körper, feuerfester Steine oder Schmelztiegel aus Nitriden, insbesondere aus Borstickstoff und Titannitrid, formt man sinterungsfähige Verbindungen der Grundstoffe, also z. B. Bortrioxyd und Titandioxyd zu festen Körpern, sintert sie und bewirkt unter starker Erhitzung in einer NH_3-Atmosphäre ihre Überführung in die Nitride. Hierbei braucht nur ein Teil des Ausgangsmateriales aus sinterungsfähigem Oxyd zu bestehen, während der andere Teil in Form von Nitrid beigegeben wird, oder es kann auch das Oxyd während der Verarbeitung durch Oxydation des Nitrides erst erzeugt werden. Oder man arbeitet in der Weise, daß man Borstickstoffkörper mit geschmolzenem Bortrioxyd oder einer Lösung von Borsäure tränkt und dann im Ammoniakstrom glüht, oder daß man Borstickstoff oder Titannitrid mit organischen Bindemitteln formt und diese zur Erzielung einer teilweisen Oxydation an der Luft herausbrennt. Man erhält so, besonders wenn man das Titandioxyd vor seiner Verarbeitung vorbrennt oder schmilzt, Körper, die sehr hohe Temperaturen, und zwar in reduzierender Atmosphäre, aushalten, da Borstickstoff in der vorliegenden Form erst über 2000° dissoziiert und auch

über dieser Temperatur, sogar im Wasserstoffstrom, erst sublimiert, während seine Feuerfestigkeit im Ammoniak und Stickstoffstrom noch weiter in letzterem Falle bis 3000° reicht. Auch siedende Alkalimetalle greifen die aus dem Material gefertigten Schmelztiegel nicht an. **(D. R. P. 282 748.)** Nach dem Zusatzpatent unterwirft man Bor, Titan oder dgl. in elementarer oder teilweise in Carbidform einem langsamen Nitrifizierungsprozeß in einer Ammoniak- oder Stickstoffatmosphäre und erhält so ebenfalls feste Nitridkörper. **(D. R. P. 286 992.)** Vergl. **[467]** u. **Bd. IV [165 ff.]**.

547. Kohlenstoffsteine. Bindemittel.

Kohlenstoffsteine verwendet man zu Schmelzprozessen, bei denen kieselige und tonige Ofenauskleidungen vermieden werden müssen und auch Magnesiasteine zu stark angegriffen werden. Auch für die Teile der Wandung des Gestells und der Rast des Hochofens, die nicht direkt mit flüssigem Eisen in Berührung kommen, sind sie gut verwendbar, das geschmolzene Eisen greift sie stark an, gegen Schlackenflüsse sind sie beständig.

Zur Herstellung der Kohlenstoffsteine und Koksziegel glüht man ein brikettiertes Gemenge von Retortengraphitpulver und Teer. **(Burgers, Stahl u. Eisen 1890, 112.)**

Diese Steine sind völlig unschmelzbar und höchst widerstandsfähig gegen den korrodierenden Einfluß saurer oder erdalkalisch basischer Schlacken, ferner auch gegen Schlacken, die als Basis Metalloxyde enthalten. Dazu kommt, daß die Kohlenstoffsteine schlechte Wärmeleiter sind und bei Temperaturveränderungen größte Volumbeständigkeit zeigen. Als Material sind Graphit, Koks, überhaupt verkohlte mineralische Brennstoffe, als Bindemittel Ton oder auch Teer verwendbar, der vor der Verwendung der Steine durch Erhitzung von den flüchtigen Bestandteilen befreit werden muß. Die Formlinge werden zur Erzielung größerer Dichte zweckmäßig gepreßt. **(F. Kupelwieser, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwes. 1890, 195.)**

Der zur Herstellung von Kohlenstoffsteinen dienende harte Hochofenkoks mit einem Aschengehalt von höchstens 7—8% wird auf einer Mahlanlage bis zu 2 mm Korngröße zerkleinert und mit dünnflüssigem Teer vermischt, worauf man das Gemenge auf Tonschneidern aufbereitet. Nun wird die klumpenfreie gleichmäßige Masse in auseinandernehmbare Holzformen gefüllt, mit einem eisernen Stampfer festgestampft und die Oberfläche der Steine mit einem Poliermesser geglättet. Man läßt die Steine in einem kühlen Raum langsam erhärten und brennt sie dann in einem Spezialofen bei ca. 800°. Die Abkühlung muß langsam erfolgen, da die Steine sonst leicht reißen. Als Mörtel zum Vermauern dient ein Gemisch von Koksgrus und Ton. **(Baumat.-Markt 13, 885.)**

Zur Herstellung von Kohlenstoffsteinen mischt man Kohlenstoff mit keramischen Massen oder ohne sie in mit Teer, schweren Teerölen oder fetten Ölen emulgierte eingedickte Sulfitablauge ein und erhitzt die evtl. auch mit Graphit mit oder ohne Koksgrieß hergestellten geformten Massen bis zur Verkokung aller sich nicht verflüchtigenden Emulsionsanteile. Die Masse kann auch ohne Formung direkt zur Auskleidung von Öfen benutzt werden. **(D. R. P. 294 661.)**

Ein korrosionsbeständiges, schwer schmelzbares Material enthält man durch so hohes Brennen eines Gemenges von Ton und Kohle (in dem die Menge der letzteren zur Überführung der gesamten Tonerde in das Carbid nicht ausreichen darf), bis die Masse gegen Flußsäure beständig ist. **(A. P. 1 198 033.)**

Nach **F. P. 457 145** formt man zur Herstellung einer Zementiermasse 100 kg Koks, 20 kg Kreide, 10 kg Soda mit der nötigen Menge Melassewasser zu 6 mm großen Kugeln, erhitzt diese, mahlt und verarbeitet das Mehl wie Zement oder Mörtel, z. B. auf Kohlenstoffsteine.

Zur Herstellung von kolloidaler Graphitsäure, die als Bindemittel und Ausgangsmaterial für fein verteilten Kohlenstoff dienen kann, den sie bei mäßiger Erhitzung vollständig abscheidet, behandelt man Graphitsäure so lange mit heißem Wasser, bis sie in kolloidale Form übergegangen ist und zur Trockne gedampft eine gelbliche bis braune Masse bildet, die, ähnlich wie Leim, wieder in Wasser gelöst werden kann. **(D. R. P. 298 605.)**

548. Graphit. Literatur, Allgemeines, Reinigung.

Deutschl. Graphit 1/2 1914 E.: 219152; A.: 22156 dz.

Haenig, A., Der Graphit. Wien 1910. — Weinschenk, E., Der Graphit. Hamburg 1898. — Donath, E., Der Graphit. Leipzig und Wien 1904. — Fitz - Gerald, F. A. J. (M. Huth), Künstlicher Graphit. Halle a. S. 1904.

Über den Graphit und seine wirtschaftliche Bedeutung für die Gießereien, die Bewertung der Graphitsorten und ihre Ersatzprohkte, die Aufbereitung und Untersuchung siehe **J. Behr, Gießerei-Ztg. 17, 5 ff.**

Die Herstellung von Graphitgegenständen und graphitierten Elektroden ist in **A. P. 1 357 290** beschrieben.

Über den Graphit und seine Verwendung siehe **Farbenztg. 18, 1941.**

Der Graphit findet sich in der Natur meist in krystallinischen Schiefern (Sibirien, Ceylon, Spanien, England, Passau, Böhmen, Mähren, Steiermark) als Umwandlungsprodukt organischer Reste aus primär entstandener, vielleicht unter hohen Druck geratener Kohle.

Über eine eigenartige Graphitbildung, die erkennen läßt, daß der natürliche Graphit durchaus nicht immer durch äußere Druckkräfte und hohe Temperaturen gebildet sein muß, sondern in langer Zeit infolge der sich summierenden Wirkung chemisch physikalischer Molekularkräfte bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren aus dem Kohlenmolekül entstanden sein kann, berichtet **W. Heinisch in W. Monatshefte 1911, 225.**

Zur Aufbereitung graphithaltiger Erze nach dem Ölschwimmverfahren läßt man das lockere Erzpulver durch fein zerstäubtes Erdöl fallen, wobei sich der Graphit schnell mit Erdöl überzieht während die Beimengungen dies nicht tun. In dem Maße, als dies geschieht, ist die folgende Scheidung im Wasserbade dann vollkommen. **(D. R. P. 250 039.)**

Oder man mischt das Mahlgut innig mit einer Ölemulsion und behandelt es dann auf einem Schüttelherd oder einer anderen Aufbereitungsapparatur mit strömendem Wasser. Die eingefetteten Graphitteilchen werden fortgeschwemmt, während die Gangart (Glimmer) zu Boden sinkt und abgeführt wird. **(D. R. P. 259 424.)**

Neuerdings arbeitet man auf dem Flotationswege in der Weise, daß man die durch Luftseparation gewonnenen Middlings und das Feine (zusammen 50—65% des Roherzes) in Oberflächenspannungswäscher bringt, die ohne Öl arbeiten, und in denen sich die Gangart zu Boden setzt, während Graphit und etwas Glimmer abschwimmen. Das rohe Konzentrat wird entwässert und enthält dann etwa 40—60% Graphitkohlenstoff. **(G. D. Dub, Zentralbl. 1919, IV, 602.)**

Die Vorläufer der modernen Flotationsverfahren sind in zwei alten Methoden zu erblicken von denen die eine aus den ersten Tagen der Errichtung des deutschen Reichspatentamtes stammt.

Nach D. R. P. 42 verrührt man rohen Graphit, um ihn zu reinigen, mit 1—10% Fett, Harz, Petroleum, Wachs oder Kautschuk usw. und kocht dann die Masse mit Wasser. Der Graphit steigt in die Höhe, wird abgeschöpft und getrocknet.

Zur Trennung des Graphits von seinen erdigen Bestandteilen vermischt man das Pulver nach D. R. P. 39 369 zunächst mit festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, Fuselölen od. dergl., verrührt dann mit 30—40° warmem Wasser in großem Überschuß und befördert die Graphitblättchen durch einen, in der Masse durch Zugabe kohlensaurer Salze und verdünnter Säure erzeugten Kohlensäurestrom an die Oberfläche, wo sie abgehoben werden.

Die der Menge nach zu 30%, dem Werte nach jedoch zu 80% aus Ceylon stammende Handelsware wird, je nach der Größe des Materials, als Großstückware (Large lumps), gewöhnliche Stücke (lumps), Späne (chips), Staub (dust) und feiner Staub (fine of flying dust) bezeichnet. **(Tonind.-Ztg. 36, 1401.)**

Zur Herstellung von kolloidalem Graphit vermischt man 1 kg des natürlichen, von seinen Aschenbestandteilen befreiten Naturproduktes mit 3 kg konzentrierter Schwefelsäure und fügt unter Umrühren 150 g Kaliumpermanganat oder Chromsäure oder eine Mischung beider in fester Form hinzu. Nach mehrtägigem Stehen wiederholt man diesen Zusatz, nachdem man vorteilhaft etwa 300 g Wasser beigegeben hat, und gießt schließlich die Masse, wenn ein genügend hoher Grad der Zerteilung erreicht ist, in 10 l Wasser, saugt ab und wäscht das Produkt mit destilliertem Wasser nach. Unter diesen Bedingungen erhält man nicht wie sonst mit denselben Chemikalien wasserunlösliche Graphitsäure oder wie bei höherer Temperatur neben Kohlenoxyd und Kohlensäure ein mellithsäureartiges Produkt, sondern die niederen Temperaturen bewirken im Verein mit der richtig gewählten Menge des Oxydationsmittels, daß höchstens 5—10% des angewendeten Graphits zu Kohlenoxyd oxydiert werden. **(D. R. P. 292 729.)**

Der technische Wert des Graphits beruht weniger auf seinem hohen Kohlenstoffgehalt, der z. B. beim Passauer Graphit, der sich zur Herstellung von Schmelztiegeln besonders eignet, nur 50% beträgt, als vielmehr auf seiner Blättchen- oder Schuppenstruktur, die ihn für die Bleistift- und Schmiermittelindustrie verwendbar macht, ebenso wie die Kohlenstoffsubstanz als solche durch ihre Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten, als Elektrodenmaterial geeignet ist. Graphit wird durch Chlorate und Salpetersäure unter Bildung von Graphitsäure zerstört, sonst ist er chemisch indifferent und unschmelzbar, so daß er bei Luftabschluß auf die höchsten Temperaturen erhitzt werden kann.

Über ältere Verfahren der Graphitreinigung mit chlorsaurem Kali siehe Dingl. Journ. 139, 215 u. 166, 398. Der grobgepulverte Graphit wurde mit 7% seines Gewichts chlorsaurem Kali gemengt, das Ganze mit konzentrierter Schwefelsäure, etwa das Doppelte des Graphitgewichtes, in einem eisernen Gefäß gleichmäßig angerührt und im Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten wurde die ausgewaschene, getrocknete Masse auf Rotglut erhitzt und das erhaltene sehr feine Pulver schließlich geschlämmt.

In besonderer Reinheit erhält man den Graphit durch Verschmelzen mit der 3—4fachen Sodamenge, folgendes Auslaugen und schließlich Behandlung mit verdünnter Salzsäure bzw. abermaliges Auskochen mit Sodalösung, wenn sich Kieselgallerte abscheiden sollte, nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1404.**

Zur Befreiung des natürlichen Graphits von seinen Nebenbestandteilen glüht man ihn, je nach seiner Unreinheit, mit 100—200% eines Gemenges von gleichen Teilen Soda und Schwefel gemischt, bis die blaue Schwefelflamme, die anfangs unter dem Tiegeldeckel herausbrennt, verschwunden ist und einer kleinen von gelber Farbe Platz gemacht hat. Die schwach gesinterte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgekocht und durch Dekantieren ausge-

waschen; den Rückstand behandelt man zur Entfernung des Eisens mit verdünnter Salzsäure, wäscht zur Beschleunigung des Absetzens mit Salmiaklösung, kocht weiter zur Entfernung auch der Kieselsäure mit wenig Natronlauge, wäscht abermals, trocknet und erhitzt das nun fertige Präparat im bedeckten Tiegel zum gelinden Glühen, wobei es dichter wird. **(Dingl. Journ. 182, 405.)**

Reinigungsvorschrift von **Runge:** Das unreine Graphitpulver wird mit starker Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und nach 36 Stunden mit Wasser vollständig ausgewaschen und getrocknet. Bei der Darstellung im großen wurde mit dieser Reinigung gleichzeitig die Gewinnung von Eisenvitriol verbunden. **(Runge, Grundriß d. Chem. I, 69.)**

Nach **D. R. P. 109 533** befreit man rohen Graphit von den beigemengten Silicaten mit starker aber nicht konzentrierter Schwefelsäure, wäscht den filtrierten Rückstand erschöpfend aus und erhitzt ihn mit 40gräd. Natronlauge unter Druck. Nach Zusatz **D. R. P. 125 304** mischt man den Graphit bei Anwesenheit schwer zersetzbarer Silicate (z. B. Glimmer) vor dem Eintragen in die Schwefelsäure mit Fluorammon. Die Schwefelsäure zersetzt die Silicate des Aluminiums unter Bildung von schwefelsaurer Tonerde, wobei die Gegenwart von Wasser nötig ist, da das entstehende Sulfat in der Säure unlöslich ist. Als Nebenprodukte gewinnt man schwefelsaure Tonerde und Wasserglas.

Die Reinigung des Graphits mit Flußsäure (Nachbehandlung mit Natriumbisulfat zur Entfernung der gebildeten Fluoride) ist in **D. R. P. 119 592** beschrieben.

Über Reinigung von Graphit durch Vermischen mit Substanzen die Hydroxylionen enthalten, wodurch die Verunreinigungen kolloidale Lösungen bilden, die man vom reinen Graphit abgießen kann, siehe **F. P. 458 441.**

Zur Entfernung von Eisen und Schwefel aus Graphit erhitzt man ihn nach **E. Donath** mit Zinkstaub, behandelt die Masse zur Umwandlung des so entstandenen metallischen Eisens und Zinksulfides mit heißer Salzsäure, wobei der Schwefelwasserstoff entweicht, entfernt Zink- und Eisenchlorid durch Waschen mit Wasser und erhält so ein aschearmes, fast schwefel- und eisenfreies Produkt. Nach einem anderen Verfahren rührt man den Rohgraphit mit starker Natronlauge zu einem Brei, fügt solange Permanganatlösung zu, bis ihre Farbe nach Erwärmung einer Probe bestehen bleibt, dampft ein, kocht die eingedampfte Masse mit Salzsäure aus und wäscht sie mit Wasser. Es werden so unter Ausscheidung von Braunstein die Schwefelverbindungen zersetzt und die Metallsulfide in Oxyde verwandelt, die man dann durch die Behandlung mit Salzsäure mit dem Braunstein und den mineralischen Beimengungen entfernt. **(Chem.-Ztg. 40, 579.)**

Durch Erhitzen von minderwertigem Graphit mit wässerigen Alkalilösungen unter einem Druck von mehr als 18 Atm. soll es gelingen, ein hochwertiges Material zu erhalten, das mehr als 99% Kohlenstoff enthält. **(Norw. P. 33 457.)**

Die neuzeitliche Graphitreinigung wird nahezu ausschließlich auf elektroosmotischem Wege vollzogen. **[518.]**

549. Kunstgraphit.

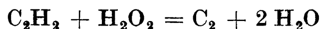
Über die Herstellung einer besonders für Schmierzwecke geeigneten Graphitmodifikation, die man durch Glühen von mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtetem Graphit erhält, siehe **D. R. P. 66 804, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 890.**

Zur Darstellung von Graphit aus Holzkohle brikettiert man ein Gemenge von Tonerde, Ton oder Magnesia und Holzkohle in Pulverform mit Teer als Bindemittel, formt etwa 1 cm dicke Stäbe, die man durch Erhitzen vom Teer befreit, und verwendet die Stäbe als Widerstandskohle. Bei Anwendung von mehr als 5% Tonerde verläuft die Graphitbildung recht glatt, während bei Ersatz des Aluminiumoxydes durch Ton ein mit Carborundumkryställchen durchsetzter Graphit erhalten wird. Die Benützung von reiner Tonerde ist auch aus dem Grunde vorzuziehen, weil Ton störende Verunreinigungen enthält. Der Graphitbildung muß eine Carbidbildung vorangehen, was daraus hervorgeht, daß Magnesiumoxyd, das bei der Reduktionstemperatur unter den vorhandenen Bedingungen kein Carbid liefert, auch keinen Graphit gibt. Einzelheiten bringt **J. Weckbecker** in **Metallurgie 1904, 137.**

Zur Herstellung von Graphit aus Kohle behandelt man sie gleichzeitig mit einem schwachgespannten Gleich- oder Wechselstrom (25—100 Wechsel pro Sekunde) und einem hochgespannten Wechselstrom, der mindestens 50 000 Wechsel pro Sekunde zeigt. Dadurch wird die Kohle rascher als durch elektrische Erhitzung allein in Graphit verwandelt und man kann wesentlich größere Stücke graphitieren als sonst, wobei es sich empfiehlt im Vakuum oder in einem Strom indifferenter Gase zu verarbeiten. **(D. R. P. 125 692.)**

Zur Herstellung von künstlichem Graphit erhitzt man ein Gemenge der Abfälle der Cellulosefabrikation mit Eisenoxyd und phosphorsaurem Kalk unter Luftabschluß und sehr hohem Druck auf hohe Temperatur und verwandelt den erhaltenen flinzenhaltigen Graphit zwischen heißen Walzen in größere Flinzen und Flocken. **(D. R. P. 297 075.)**

Zur Gewinnung von Graphit erhitzt man Acetylen mit Wasserstoffsuperoxyd in einem geschlossenen Apparat auf etwa 150° unter 5 Atm. Druck und gewinnt durch einfache Filtration den nach der Gleichung

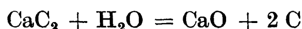


$$C_2H_2 + H_2O_2 = C_2 + 2\,H_2O$$

entstandenen Kohlenstoff. **(D. R. P. 96 427.)**

Nach einer Abänderung des Rußherstellungsverfahrens (**D. R. P. 112 416 [731]**: Einwirkung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure auf Acetylen oder Carbide) können außer Kohlenoxyd bzw. Kohlensäure auch Halogene, Halogenwasserstoffe, die Elemente der Stickstoff- und Schwefelreihe nebst ihren Verbindungen oder auch reduzierbare Verbindungen der Alkalien, Erdalkalien oder Erden bei ausreichend hohen Temperaturen (200—300° bzw. Dunkelrotglut) auf die Metallcarbide zur Einwirkung gebracht werden. Die Anwendung höherer Temperatur bedingt die Graphitbildung, sonst entsteht Ruß. **(D. R. P. 174 846.)**

Auf der Reaktion



$$CaC_2 + H_2O = CaO + 2\,C$$

beruht die Gewinnung verschiedener Graphitsorten. Bei Anwendung nassen Wasserdampfes erhält man neben größeren Mengen Methan und schweren Kohlenwasserstoffen aus CaC_2 dunkelschwarzen, matten, graphitunähnlichen Kohlenstoff, ebenso gerät das Carbid mit trockenem Salzsäuregas in starkes Glühen und es resultiert ein ähnliches Produkt. Bringt man jedoch Salzsäuregas und Mangancarbid zur Wechselwirkung, so erhält man graphitartigen Kohlenstoff, dessen Glanz beim Reiben zunimmt. **(C. Hahn und A. Strutz, Metallurgie 1906, 727.)**

Eine nähere Beschreibung des Verfahrens zur Gewinnung von Ruß und Graphit aus Acetylen und Metallcarbiden bringt **A. Frank** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1733.**

Zu schmierfähigem Graphit kann nur künstliches Material verarbeitet werden, das man durch Erhitzen von Carborundum oder Anthrazit im elektrischen Ofen auf 4000° erhält, wobei alle Verunreinigungen verdampfen und der reine Kohlenstoff zurückbleibt. Der so erhaltene Graphit wird dann äußerst fein gemahlen, unter Zusatz von weichem Wasser tagelang geknetet und durch Hinzufügen von etwas Tannin und Ammoniak emulsioniert. Die während einiger Tage der Ruhe überlassene Emulsion wird nach Entfernung der abgeschiedenen gröberen Teilchen in Filterpressen konzentriert und man erhält so eine Paste, die mit Wasser bzw. Öl verknetet als Aquadag bzw. Oildag in den Handel kommt. Man setzt dem Schmieröl von diesen Präparaten 0,3—0,5% zu und erzielt so eine Schmiermittelersparnis von 50—60%. Besonders empfiehlt sich der Graphitzusatz zu konsistenten Fetten und Schmiermitteln für Heißdampf- und Explosionsmaschinen. **(Elektrochem. Zeitschr. 21, 275.) Bd. III. [287].**

Zur Herstellung des Acheson-Flockengraphits erhitzt man das bei der Anthrazitgewinnung abfallende sonst wertlose Produkt, den sog. Anthrazitkulm, im elektrischen Ofen 20 Stunden unter dem Einfluß eines Wechselstromes von 200—275 Volt und wandelt so die amorphe Kohle durch die Einwirkung dampfförmigen Eisens, das durch Reduktion des in dem Anthrazit vorhandenen Eisenoxyds gebildet wird, in Graphit um. Zur weiteren Behandlung wird das feingemahlene Produkt mit 3—6 proz. wässeriger Gallusgerbsäure zu einer Paste angerührt, die man unter beständigem Kneten und Umrühren mit Wasser verdünnt. **(P. Werner, Z. f. Kolloide 1910, 161.)**

Um bei der Darstellung von Graphit zu vermeiden, daß sich der im elektrischen Ofen in Sand und Kohle eingebettete Koks teilweise in Carborundum umwandelt, wodurch der Wert des Graphits als Schmiermittel stark beeinträchtigt würde, erhitzt man statt wie bis dahin nur 12—18 Stunden, 30—36 Stunden und noch mehr und verwandelt so das Sandkohlenbett völlig in eine feste zusammenhaftende Carborundummasse, deren Dicke mindestens den halben Durchmesser des in Graphit umzuwandelnden Materiales beträgt. **(A. P. 933 944.)**

Über die Herstellung von Retortengraphit aus Naturgas siehe **E. P. 137 065.**

550. Graphitformlinge. Tiegelscherbenverwertung. Graphitverkupferung.

Die Herstellung der Graphitschmelztiegel beschreibt **Rupprecht** ausführlich in **Techn. Rundsch. 1909, 550** und bespricht neben der maschinellen Herstellung auch die Zusammensetzung der Versatzmassen, aus denen diese Tiegel angefertigt werden. Vgl. das betreff. Kap. in dem Buche von **Bischof**, S. 365. Ein geeignetes Gemenge besteht z. B. aus 65 Tl. Klingenberger Ton, 25 Tl. Quarz und 100 Tl. Ceylon-Graphit. — Vgl. auch [88].

Zur Herstellung von Graphitblättchen, die sich für die Tiegelfabrikation besonders gut eignen, preßt man feinkörnigen Graphit mit Harzpulver, Asphalt oder Paraffin oder auch ohne Bindemittel zwischen Walzen in Bandform, zerkleinert die Stränge und sortiert das Material durch Sieben in die gewünschte Größe. Je dichter der Graphit gepreßt wird, um so schwerer verbrennlich wird er. **(D. R. P. 161 722.)**

Die Lebensdauer eines Graphittiegels hängt nicht nur vom Graphitmaterial, von der Art der Vorerhitzung und von Fabrikationseinzelheiten ab, sondern auch von dem Metall, das darin geschmolzen wird, und von der Schmelztemperatur. Auch die Gegenwart eines Flußmittels erniedrigt die Lebensdauer, da es den die Bindung bewirkenden Ton angreift. So kommt es, daß ein Tiegel, der z. B. mit Nickel nur drei oder vier Hitzen aushält, mit Kupfer oder Legierungen 25 bzw. 40 und mehr Hitzen ertragen kann. **(A. C. Bowles, Zentralbl. 1919, IV, 444.)**

Unzerbrechbare, äußerst dauerhafte Schmelztiegel für Stahl und edle Metalle wurden aus einem Gemenge von 10 Tl. gestoßenen und geschlämmten Porzellanscherben oder Schamotte, 10 Tl. Graphit, 15 Tl. Asbest, 3 Tl. Quarz und 22 Tl. feuerfestem Ton dargestellt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1025.)**

Nach **D. R. P. 15 557** erhält die Masse zur Herstellung von Graphittiegeln einen Zusatz von je 2 Tl. Magnesit und feuerfestem Ton und 1 Tl. Quarz, um das Schmelzgut vor den reduzierenden Einwirkungen des Graphits zu bewahren.

Zur Herstellung von Tiegeln soll sich nach **E. P. 1628/83** ein Gemisch aus 3 Tl. Ton, 2,5 Tl. Graphit, 2 Tl. Asbest, 0,25 Tl. Magnesia, 0,5 Tl. Quarz und der nötigen Menge Wasserglas eignen.

Ein Material zur Herstellung von Formen für Metallguß erhält man durch Verkoken und folgendes Pulvern eines Gemisches von Kokspulver, Graphit und Pech. **(D. R. P. 50 097.)**

Zur Herstellung von Schmelzformen für Edelmetalle verwendet man ein Gemenge von Asbest, Graphit, Holzkohle oder Koks, Wasserglas und gebrannter Tonerde. Letztere ist durch Schamotte, der Asbest teilweise durch Kieselsäure ersetzbar. **(Ö. P. Anm. 1651/07.)**

Nach **A. Haenig** verwendet man zur Herstellung von Schmelztiegeln ein Gemenge von 10 Tl. Graphit, 7 Tl. grauem Klingenberger Ton und etwas gepulverter Holzkohle, das man mit Wasser befeuchtet und maschinell oder manuell zu Tiegeln formt. (Ref. im **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 29.)**

Zur Herstellung von Graphitschmelztiegeln setzt man den Graphit-Tonmassen, um das Reißen der Tiegel beim Brennen zu verhindern, 5% möglichst hochsiedende Stoffe wie Teer, Harz, Paraffin oder Harzöl u. dgl. zu, die eine Verringerung der Schwindung des zugesetzten Tones herbeiführen und die Adhäsion zwischen Ton und Graphit vergrößern. **(D. R. P. 181 979.)**

Zur Herstellung von Tiegeln oder anderen Gegenständen fällt man durch tanninhaltige Lösungen in feste Teile aufgelöste und in Wasser suspendierte Stoffe wie Graphit, Kienruß, Tonerde, Siloxykon oder Siliciumcarbid mit Salzsäure, Alaun oder anderen Fällungsmitteln für Kolloide und erhält so flockige Niederschläge, die gewaschen und getrocknet als feines Pulver geformt werden können und durch Erhitzung auf 940° genügende Härte und Widerstandsfähigkeit erlangen. **(D. R. P. 222 878.)**

Es erwies sich als vorteilhaft, der zur Bereitung von Schmelztiegeln dienenden Graphitmasse nicht weniger als 5 und nicht mehr als 40% Zirkonverbindungen zuzusetzen. **(D. R. P. 298 682.)**

Neue Graphittiegel haben wegen ihres Feuchtigkeitsgehaltes die Neigung, sich im Ofen aufzublähen. Um dies zu vermeiden überzieht man sie nach **A. Peto, Tonind.-Ztg. 1879, 287** mit einem breiigen Gemenge von 12 Tl. ungebranntem Ton, 2 Tl. Cornish-Stone, 4 Tl. gebranntem Ton, $1^1/_2$ Tl. mit Wasser zum Teig angerührtem, gemahlenem roten Ton und $^1/_2$ Tl. Braunstein, brennt ein, salzt bei der richtigen Temperatur und erhält so eine Glasur, die es ermöglicht, daß man den Tiegel in Weißglut bringen kann, ohne ihn vorher ausglühen zu müssen.

Über Herstellung feuerfester glasierter Überzüge und Platten für Öfen aus einer Masse, die aus Ton, Graphit und Melasse besteht und die in geformtem Zustande mit einer Glasur, bestehend aus Boraxwasser oder kieselsaurem Natron und Ton, überzogen wird siehe **D. R. P. 26 169.**

Die Aufarbeitung von Graphittiegelscherben auf reinen Graphit durch Mahlen der Abfälle und Trennung des spezifisch leichteren Graphits von dem schweren Ton durch Aufschwemmen des Mahlgutes in Wasser und Öl ist in **Techn. Rundsch. 1910, 53** beschrieben.

Zur Wiedergewinnung des Graphits aus den Scherben unbrauchbar gewordener Tiegel behandelt man die Abfälle nach **D. R. P. 263 658** während 4—12 Stunden mit Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, erhitzt die gelockerten Stücke zur Rotglut und vermahlt das Produkt zwischen Walzen, die möglichst mit gleicher Geschwindigkeit laufen, d. h. von denen die untere nur durch Mahlreibung mitgenommen wird. Mit Hilfe zwischengeschalteter Siebe wird das Mahlgut ähnlich wie Naturgraphit in 8 Feinheitsgrade zerlegt. Nach dem Zusatzpatent kann man unter Vermeidung der Säure schwächere und poröse Tiegelscherben mit Wasser vollsaugen lassen, das dann bei plötzlich großer Hitze verdampfend die Scherben auseinander reißt, worauf man das Material durch Walzen und Sieben weiter verarbeitet. **(D. R. P. 279 006.)**

Zum Verkupfern von Graphit auf galvanischem Wege, also zur Herstellung einer homogenen Mischung von Graphit und Kupfer, wie sie bei Herstellung der Kupferbürsten für Motoren, Dynamos usw. verwendet wird, arbeitet man nach einem besonderen mechanischen Verfahren: Man schüttet die Graphitflocken auf eine breite, schrägstehende, z. Tl. aus dem Bade emporragende Metallkathode, von der die auffallenden Flocken in das Bad gleiten und auf dem Wege über die Kathode durch den Kontakt mit ihr verkupfert werden, worauf sie auf den Boden des Badgefäßes fallen, von wo man sie aufsammelt. Das Verfahren, dessen Ausführung große Übung erfordert, ist in **Techn. Rundsch. 1911, 416** kurz beschrieben.

551. Tonerdeformlinge: Bauxit, Korund, Alundum.

Reine Tonerde schmilzt in geformtem Zustande bei SK. 42 = 2000°, doch ist sie für sich schwer verarbeitbar und dient daher nur zur Herstellung kleiner Laboratoriumsschmelztiegel. Neuerdings werden Gegenstände und sehr haltbare Futter für Zementdrehöfen aus Korundmasse in der Weise hergestellt, daß man im elektrischen Ofen geschmolzenem Bauxit mit Ton oder Kaolin brennt. Man erhält so die Dynamidonsteine, Alundum-, Celoxit-, Diamantinprodukte mit mindestens 70% Al_2O_3, 20% Kieselsäure, 3—4% Alkali und ebensoviel Titansäure.

Die eigentlichen, stark schwindenden, stark basischen Bauxitsteine mit 60% Al_2O_3 erzeugt man durch Formen und Brennen eines Gemenges von eisenfreiem Bauxit und plastischem,

tonerdereichem Ton. In diese Reihe feuerfester Produkte gehört auch die Spinellmasse, ein Magnesiaaluminat vom Schmelzpunkt SK. 37 und die undichte, daher zu glasierende Marquartsche poröse tonerdereiche Masse, beide der Berliner Porzellanmanufaktur.

Bauxit kann seiner geringen Bindefähigkeit wegen nur mit Bindemitteln auf feuerfeste Steine verarbeitet werden. Mit bestem feuerfesten Ton, der das geeignetste Bindemittel darstellt, gibt ein Bauxit mit einem Gehalt von 50—75% Tonerde, 5—20% Kieselsäure, 6—12% Eisenoxyd und 10—15% Wasser sorgfältig ausgelesen und gemahlen ein Gemenge, das getrocknet, zu Schamotte gebrannt, zu bestimmter Korngröße vermahlen, wieder mit Bindeton in Holzformen gepreßt und nach Erreichung der Lederhärte nachgepreßt, schließlich gebrannt, ein feuerfestes, allerdings nicht billiges Material, das bei sorgfältiger Zubereitung erst bei SK. 37 schmilzt. **(Baumat.-Markt 11, 469.)**

Die Anwendung des Bauxits als unschmelzbare Auskleidung für Schmelzöfen wird ferner in **Industrieblätter 1873, Nr. 40** erwähnt. Als Bindemittel für die Bauxitmasse diente ein Gemenge von 3% Lehm und 6% Graphitpulver.

Basische Bauxitsteine von hoher Feuerfestigkeit als Folge ihres niedrigen Kieselsäuregehaltes erhält man dadurch, daß man gewaschenen Bauxit zur Entwässerung leicht brennt, dann fein gemahlen mit 16—20% fettem, feuerfestem Ton trocken mischt, mit Wasser verknetet, zu Ziegeln formt und zum zweiten Male brennt. **(C. Bischof, Sprechsaal 1882, 349.)**

Bei Herstellung der Bauxitsteine als Ofenfutter sondert man zuerst möglichst die Kieselsäure des Bauxits ab und brennt ihn bei wenigstens 1400°, da erst bei dieser Temperatur die hohe Schwindung einzusetzen beginnt. Am besten arbeitet man in Öfen mit überschlagender Flamme. **(S. R. Stone, Tonind.-Ztg. 36, 2003;** vgl. **Baumat.-Markt 11, 469.)**

Die Herstellung von Geräten der chemischen Industrie aus 84 Tl. Korundkörnern, die ein Sieb von 60 Maschen pro qcm passiert haben, 37 Tl. Ton, 9 Tl. Korundmehl und dem zur Erzielung der Plastizität nötigen Wasserzusatz, Formen, Brennen und Glasieren der Erzeugnisse sind in **D. R. P. 158 336** beschrieben. Die Masse schwindet nicht und wächst nicht und ist so widerstandsfähig gegen Temperaturwechsel, Säuren und Alkalien, daß man sie zur Erzeugung vonKühlschlangen, Pyrometerrohrumkleidungen und Diaphragmen verwenden kann.

Zur Herstellung von Tonwaren aller Art verwendet man das Abfallprodukt des Thermitverfahrens, das aus geschmolzenem Aluminiumoxyd besteht und dem natürlichen Korund in seiner Zusammensetzung außerordentlich gleicht. Man mischt die gemahlene Tonerdeschmelze mit tonigen Bindemitteln, formt und brennt das Gemenge. **(D. R. P. 160 780.)**

Über diese aus der beim Thermitverfahren abfallenden Korundmasse und Ton oder Kaolin erhaltenen keramischen Massen, die zur Herstellung von Gefäßen, besonders aber auch Diaphragmen, Verwendung finden, berichtet **M. Buchner** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 985.**

Während die aus rund 58% Ton, 18% Quarz, 19% Feldspat, 1,5% Eisenoxyd und 3,5% Kalk geformten und bei SK 9 glattgebrannten Porzellantiegel, wenn man sie rotglühend in Wasser tauchte, zersprangen, sind Fabrikate, die neben 3% Kalk 20—27% Korund enthalten, gegen diesen schroffen Temperaturwechsel wesentlich beständiger. Am besten verhalten sich die durchscheinenden porzellanähnlichen Massen, die man beim Ersatz des Korunds durch dieselbe Menge Aluminiumhydroxyd herstellt. **(Sprechsaal 1908, 675.)**

Über Alundum (geschmolzene Tonerde), seine Herstellung und Verwendung siehe **Chem.-Ztg. 1911, 98, 678, 895, 1008,** vgl. ferner **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 133 u. 1911, 353, 360.**

Zur Herstellung hoch feuerfester geformter Körper aus geschmolzener Tonerde (künstlichem oder natürlichem Korund) bindet man das zerkleinerte Tonerdematerial mit Glycerinborsäure, formt oder spritzt die Masse in Form von Röhren oder Stäben und brennt sie. Es verdampft zuerst das Glycerin, die Masse sintert bei höherer Temperatur und schließlich verdampft auch die Borsäure, so daß der reine Tonerdekörper zurückbleibt. **(D. R. P. 220 394.)**

In den Fabriken in Niagara Falls wird der in reinster Form aufgefundene Bauxit zur Alundumdarstellung gewaschen, sortiert, im rotierenden Ofen calciniert und dann im elektrischen Ofen geschmolzen. Die Schmelze wird dann zerkleinert, sortiert und zur Zerstörung der im Lichtbogenofen gebildeten Carbide im Röstofen erhitzt, zerkleinert und alles metallische Eisen oxydiert, worauf die gewaschenen und getrockneten Alundumkörper in den üblichen Korngrößen verpackt oder zur Herstellung von Schleifscheiben gleich mit Porzellanerde oder einem anderen keramischen Bindemittel verarbeitet werden. Nähere Angaben bringt **R. Schwarz** in **Österr. Chem.-Ztg. 1911, 126.** Zur Reinigung der gekörnten, geschmolzenen Tonerde für Schleif- und keramische Zwecke laugt man die Körner dann weiter zur Entfernung der ungeschmolzenen Tonerde mit Alkali aus und erzielt gleichzeitig größere Porosität der Alundumkörner, die dann zur innigeren Verbindung des Materiales mit dem bei Herstellung von Schleifscheiben oder Schleifpapier erforderlichen Bindemittel beiträgt. Die mit Natronlauge oder auch Soda behandelte Masse wird durch diese Behandlung überdies härter und fester. **(D. R. P. 237 268.)**

Über feuerfeste und Laboratoriumsgeräte aus Alundum, das vollkommen gereinigt 99% Aluminiumoxyd enthält, bei 1950—2100° schmilzt, die Wärme zweieinhalbmal besser leitet als glasierte Schamotte und 1,6mal besser wie Porzellan, bei hoher Temperatur einen besseren Isolator darstellt als Porzellan, mechanisch sehr widerstandsfähig und in jeder Porosität herstellbar ist, so daß es ebensowohl zum Filtrieren als auch zu analytischen Arbeiten verwendet werden kann, siehe **P. A. Böck, Science 34, 251.**

An Stelle von Goochtiegeln kann man vorteilhaft Alundumfiltriertiegel verwenden. Sie eignen sich besonders zur Ausführung der Zuckerbestimmungen mit Fehlingscher Lösung. **(Chem. Zentralbl. 1920, IV, 625.)**

Zur Herstellung von feuerfesten Gegenständen aus geschmolzenem Aluminiumoxyd formt man ein Gemisch von Kohle und Aluminium mit verdampfenden Bindemitteln und erhitzt sodann im Sauerstoffstrom, um die Umwandlung in Aluminiumoxyd zu bewirken. Durch Einlagerung von Metall oder Metallverbindungen in die Masse kann man farbig geschmolzenes und krystallisiertes Aluminiumoxyd erzeugen. **(D. R. P. 323 523.)**

552. Tonerdehaltige feuerfeste Gemenge. Ziehsteine.

Zur Herstellung keramischer Gebrauchsgegenstände bindet man durch Schmelzen bei hohen Temperaturen künstlich hergestellte krystallinische Verbindungen von Kieselsäure mit Tonerde oder Magnesia oder von letzterer mit Tonerde, evtl. in Gegenwart von Kalk, durch Beimengung derselben Verbindungen in staubförmiger Zerkleinerung, wobei zweckmäßig Verbindungen von verschieden hohem Schmelzpunkt, erhalten durch Abänderung der Mengenverhältnisse, Verwendung finden. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß ein und dieselbe Masse in feiner gekörntem Zustande niedriger schmilzt, so daß man Keramiken erhalten kann, die keine fremden bindenden Bestandteile enthalten und für verschiedene Zwecke in verschiedenen Eigenschaften hergestellt werden können, dadurch, daß man aus den Verbindungen von Säure und Base Produkte saurer, basischer oder neutraler Natur bereitet. **(D. R. P. 195 772.)**

Zur Herstellung eines porzellanartig dichten, hochfeuerfesten Materiales formt und brennt man ein vor der weiteren Verarbeitung bei hoher Temperatur gesintertes, mittels eines organischen Bindemittels zusammengehaltenes Gemenge von reiner Tonerde und reiner Magnesia. Nach **Heinecke** bildet sich bei der hohen Brenntemperatur vermutlich eine dem Spinell ähnliche chemische Verbindung, die die nicht in Verbindung tretenden Tonerde- und Magnesiateilchen miteinander verkittet. Die so hergestellten Gefäße werden wenig unter Platinschmelzhitze, bei SK 32 im elektrischen Ofen gebrannt, und ähneln dann durchscheinendem, mit viel Flußmittel gebranntem Biskuitporzellan, sind gegen Alkalien widerstandsfähiger als gesinterte Silicatgemische, und schmelzen bei SK 37, also bei höherer Temperatur als Platin. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 687.)**

Über Herstellung feuerbeständiger Massen aus Spinell, verschiedenen Säuren und feuerfesten Stoffen (Dolomit, Magnesit oder Bauxit) siehe **E. P. 23 725/12.**

Auch **E. J. Kohlmeyer** weist in einer Arbeit über Bleioxyd- und Eisenoxydulferrite auf die Verwendbarkeit des Magnesiaspinells ($3\,MgO \cdot Al_2O_3$) als feuerfestes, gasdichtes und gegen Bleioxyddämpfe widerstandsfähiges Ofen- bzw. Tiegelmaterial hin. **(Metall u. Erz 10, 447 und 438).**

Zur Herstellung von Schmelzgefäßen verwendet man nach **D. R. P. 210 085** Bindeton, gebrannten Magnesit, Dolomit und Aluminiumoxyd; letzteres wird in der Weise hergestellt, daß man reines amorphes Tonerdehydrat mit Wasser verknetet, in kleine Stücke formt, trocknet und in geschlossenen Gefäßen $1^1/_2$ Stunden auf hohe Weißglut erhitzt; dann läßt man unter Luftabschluß abkühlen, mahlt und mischt das Aluminiumoxyd mit den anderen Stoffen. Die Gefäße zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie keinen Kohlenstoff enthalten und basisch sind, so daß sie sich auch wegen der dünnen Wandungen, die man ihnen geben kann, besonders zum Schmelzen strengflüssiger Metalle eignen.

Zur Herstellung plastischer keramischer Massen aus unplastischen Stoffen vermahlt man Quarz und Tonerde im Verhältnis von 2 : 1 mehrere Tage bei Gegenwart von Wasser, gießt die Masse und erhält so einen haltbaren, sich leicht von der Form lösenden, im Porzellanscharffeuer gut brennbaren Scherben. Die gebrannte Masse, die noch bei 2000° feuerbeständig sein soll, kann auch aus 100 Tl. Zirkonoxyd und 15 Tl. Aluminiumoxyd hergestellt werden. **(D. R. P. 326 841.)**

Zur Herstellung von Eisensilicid bzw. eines für verschiedene Zwecke wertvollen harten und zähen Aluminiumoxyd-Siliciumoxydgemenges verschmilzt man im Sinne der Gleichung



$$Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 4\,C = Al_2O_3 + 2\,Si + 4\,CO$$

222 Tl. Kaolin und 48 Tl. Kohle im elektrischen Ofen unter Zusatz von Eisen oder Mangan (z. B. 56 Tl. Eisen), das sich mit dem Silicium verbindet und die Reduktion erleichtert, und gewinnt so am Boden des Gefäßes Aluminiumoxyd und darüber Silicium bzw. Eisen- bzw. Mangansilicid, die 35% Eisen bzw. 45—50% Mangan enthalten. Verwendet man weniger Kohle, so wird nicht alles Silicium reduziert und man erhält, wie erwähnt, ein Gemenge von etwa 77% Aluminiumoxyd und 23% Siliciumoxyd, das in der Zusammensetzung erhebliche Abänderungen erfahren kann, seine guten Eigenschaften jedoch behält, solange der Kieselsäuregehalt sich zwischen 5 und 35% bewegt. **(A. P. 906 338, 906 339** und **906 712.)**

Ähnlich wie die Siliciumcarbidstoffe werden auch andere als feuerfeste Ware und Schleifmittel verwendbare Materialien, z. B. das Aloxit, hergestellt, das man erhält, wenn man Kaolin, Kohle und Eisenoxyd im elektrischen Ofen verschmilzt, wobei die Kieselerde reduziert wird und das Silicium sich mit dem Eisen zu Ferrosilicium vereinigt. Das nicht reduzierte Aluminiumoxyd wird geschmolzen und gereinigt. **(A. P. 906 172/173** und **906 338/339.)**

Eine feuerbeständige elektrische Widerstandsmasse wird nach **D. R. P. 213 612** aus den schwer schmelzbaren Bestandteilen: Alundum (20 Tl.), feuerfestem Ton (20 Tl.) und Graphit ($1^1/_2$—$2^1/_2$ Tl.) hergestellt.

Zur Herstellung von Ziehsteinen oder Werkzeugen für die Metallbearbeitung geht man von Aluminiumoxyd aus, das man mit einem hitzeunbeständigen Bindemittel formt und bei 1300—1400° bis zur geringen Sinterung glüht, worauf der Ziehstein weitergeformt und zur völligen Sinterung des Materiales jedoch nicht bis zum Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds auf 1800—2000°, erhitzt wird. Die Masse (statt des Aluminiumoxyds sind auch die Oxyde des Berylliums, Titans oder Siliciums verwendbar) ist weit dauerhafter als Stahl, hart wie Saphir und ähnelt in gewissen Eigenschaften der Abnützung und Reibung dem Diamanten. **(D. R. P. 284 808.)**

Zur Herstellung von Zieh- oder Spritzsteinen mit eingelagerten Diamantsplittern vermischt man die Splitter mit einem Silicat-, Glas- oder Phosphatfluß und zieht die flüssige oder erweichte Masse durch das Ziehloch. Man kann auch die diamanthaltige Masse in dünner Schicht emailartig auf den Kaliberdorn auftragen und durch weiteres Umgießen mit dem Bindemittel verstärken, wodurch besonders bei großen Bohrungen an diamanthaltiger Masse gespart wird, zumal nur diese allein die Zieharbeit übernimmt. **(D. R. P. 261 121.)**

Über künstliche Ziehsteine berichtet **Theobald** in **Verhandl. z. Bef. d. Gewerbefleißes in Preußen 1922, 43.**

553. Magnesiaformlinge. Asbest- (Steatit-), Glimmer- Baryt-, Calcit-, Strontianitsteine.

Reines Magnesiumoxyd kann nur in beschränktem Maße auf feuerfeste Gefäße verarbeitet werden, da es schon weit unter seinem Schmelzpunkt, bei etwa 1800°, verdampft. Die Stücke bleiben überdies stark porös und vertragen keinen schroffen Temperaturwechsel, auch neigen sie zum Reißen, da während des Brandes Schwindung und Zunahme des spezifischen Gewichtes eintritt. Besser verhalten sich Tiegel, die man aus geschmolzener, nach dem Erkalten gemahlener und mit einem Bindemittel (Dextrin) geformter Magnesia herstellt. Sie werden von schmelzenden Alkalien nicht angegriffen und schmelzen bei völliger Abwesenheit von Kieselsäure bei 2800°, also höher als Kalk und Tonerde. Technisch wichtiger sind die basischen Magnesit- und Dolomitsteine, die zum Auskleiden von Konvertern für metallurgische Prozesse dienen. Man brennt den Magnesit (Fundstätten: Steiermark, Euböa) bis zur Sinterung bei SK 17—24, mahlt den erhaltenen Sintermagnesit, formt ihn mit einem Bindemittel und brennt die Stücke. Ihre Feuerfestigkeit übersteigt SK 35, doch verwenden Eisenwerke die nicht ganz so feuerfesten Dolomitsteine, da sie viel billiger sind. **[554.]**

Über die Herstellung von Rohren, Tiegeln, Heizkörpern oder Glühstiftchen, die Temperaturen bis zu 1750° im elektrischen Ofen aushalten, aus reiner Magnesia siehe das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1369.**

Zur Herstellung von Magnesiaschmelztiegeln stampft man in einen Acheson-Graphittiegel, um einen Kern aus Holz, mit Wasser angefeuchtete, geglühte Magnesia fest ein, nimmt dann den Holzkern heraus, bedeckt den Tiegel mit einer Graphitscheibe und erhitzt in einem elektrischen Kohlenstoffwiderstandofen. Nach dem Backen läßt sich die Magnesiaauskleidung leicht herausnehmen. Sie wird zum Gebrauch wieder in einen Graphittiegel eingestellt, beschickt, mit einer dünnen Magnesiascheibe und dann mit dem Graphitdeckel bedeckt und nunmehr im elektrischen Ofen erhitzt. Vorteilhaft wird die Magnesia, um Schrumpfungen infolge ihres Carbonatgehaltes zu verhindern, vorher im Flammbogen geschmolzen und unter Zusatz von 2—10% nicht geschmolzener Magnesia (um das Anhaften der Auskleidung an den Graphitwandungen zu verhüten) gemahlen. Nach einem ähnlichen Verfahren der Anwendung von mit Papier umwickelte Graphitkernen kann man auch Tonerde- und Thoriumoxydtiegel herstellen, doch ist obiges Verfahren billiger und wegen des geringeren Prozentsatzes gesprungener Tiegel diesem vorzuziehen. **(A. P. 1 022 011** und Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 165.)**

Nach **D. R. P. 225 472** wird das Schwinden und Rissigwerden feuerfester Körper aus Magnesia dadurch vermieden, daß man 1 Tl. der gewöhnlichen Magnesia usta des Handels mit 20 Tl. vorher geschmolzener und nachher pulverisierter Magnesia verarbeitet.

Zur Herstellung von basischen Ziegeln formt man einen Teig aus totgebrannter Magnesia mit Wasser und einigen Prozenten schwefelsaurer Magnesia zu Steinen. **(D. R. P. 24 108.)**

Nach **E. P. 4889/85** wird zur Herstellung von Tiegeln eine Masse aus wiederholt geglühter Magnesia und Magnesiumhydrat verwendet.

Zur Anfertigung von Schmelztiegeln wird der Magnesit nach dem Brennen angefeuchtet, in die Formen eingedrückt getrocknet und schließlich gebrannt. Um den so angefertigten Gefäßen einen größeren Grad von Festigkeit zu erteilen, taucht man sie in eine kalt gesättigte wässerige Borsäurelösung, trocknet und brennt sie nochmals. Ganz reine, recht scharf gebrannte und feingepulverte Magnesia kann in Form von Schlicker zur Anfertigung fast durchsichtiger Tiegel, sowie zu den zartesten Abgüssen benutzt werden. **(Dingl. Journ. 1869, 116.)**

Zur Herstellung eines feuerfesten Materiales brennt man nach **E. P. 12 484/85** ein Gemenge von 10 Tl. Kieselsäure, 83 Tl. Magnesia und 7 Tl. Tonerde.

Einen feuerfesten porösen Stoff erhält man durch Brennen eines Gemenges von Sägemehl, Magnesia, magerem und fettem feuerfestem Ton. **(Norw. P. 30 991.)**

Zur Herstellung von Retorten oder Schalen verknetet man Magnesiahydrat nach **D. R. P. 66 103** mit etwa 10% gelatinöser Kieselsäure, formt die Masse und brennt die geformten Gegenstände.

Als Tiegelauskleidung für Thermitreaktionen verwendet man nach **D. R. P. 179 390** einen Brei von Magnesia oder Korund oder eine Mischung beider mit Wasserglas.

Als wertvolles Produkt für die chemische Industrie, das auch als Füllmittel für Anstrichmassen, Zemente und Farben dienen kann, verwendet man ein nach **D. R. P. 189 320** im elektrischen Ofen erschmolzenes Magnesiumsilicat, das aus einer Mischung von 70—30% Magnesia und 30—70% Kieselsäure besteht; das Produkt hat die Härte des Quarzes, besitzt einen hohen Schmelzpunkt und ist sehr beständig gegen chemische Einflüsse. Vgl. **D. R. P. 186 280**: Herstellung einer Kunstmasse aus diesem Silicat.

Eine feuerfeste Masse von hoher elektrischer Isolierfähigkeit erhält man durch Formen, Pressen und Brennen eines Gemisches von natürlichem Magnesiumsilicat und Feldspat oder einem anderen Flußmittel bei 1450°. **(E. P. 142 512.)**

Isolierende Auskleidungen für Vorrichtungen zum Pressen feinverteilter Metalle bei hohem Druck unter gleichzeitiger Sinterung erhält man aus elektrisch geschmolzenem Magnesitpulver, das man ohne Bindemittel unter sehr hohem Druck preßt und dann auf sehr hohe Temperatur erhitzt. **(D. R. P. 329 408.)**

Über Fluormagnesium als feuerfeste Masse siehe **D. R. P. 44 100.**

Zur Herstellung feuerfester Massen behandelt man gebrannten Dolomit mit Salmiaklösung und leitet nach Abtrennung der pulverig abgeschiedenen Magnesia Kohlensäure und das bei der esten Zersetzung frei gewordene Ammoniak in die gewonnene Calciumchloridlösung ein, um wieder Ammoniumchlorid zu erhalten. **(E. P. 4844/1880.)**

Feuerfeste Platten erhält man nach **D. R. P. 19 808** durch Walzen eines mit einem Gemenge von frisch geglühtem Zinkoxyd und feuchtem Asbestbrei bedeckten Eisendrahtnetzes; man taucht die Platten dann wiederholt in wäßrige Chlorzinklösung, wäscht gründlich und trocknet.

Über Herstellung feuerfester Platten aus Asbest, Zinkoxyd und Gips siehe ferner **D. R. P. 26 704.**

In **D. R. P. 45 278** wird zur Herstellung von Schmelztiegeln die Verarbeitung eines Gemisches von 25% feuerfestem Ton und 75% Asbest vorgeschlagen.

Für viele Zwecke sind die nicht schmelzbaren, gegen Alkalien beständigen, aus Speckstein geschnittenen Schmelztiegel den Tontiegeln vorzuziehen, da sie, ganz allmählich erhitzt, die stärkste Hitze aushalten, ohne zu schwinden oder zu bersten, vielmehr so hart werden, daß sie am Stahl Funken geben. **(Zentralbl. 1862, Nr. 7.)**

Feuerfeste Ziegel für Öfenauskleidung erhält man nach **E. P. 13971/1887** durch Formen und Brennen eines Gemenges von Schwerspat mit 10% Kieselsäure und Ton.

Eine feuerfeste Ziegelmasse wird nach **A. P. 1 355 689** aus gemahlenem Glimmer, Asbest und Salz hergestellt.

Tiegel von besonderer Feuerfestigkeit lassen sich nach **Techn. Rundsch. 1910, 555** aus Savonnièrer Kalk herstellen, der außerdem den Vorzug hat, leicht bearbeitbar zu sein, so daß man die gepreßte Masse nach der Formung noch mit dem Messer glätten kann. Allerdings zerfällt der Tiegel nach einmaliger Benützung bei längerem Stehen an der Luft, doch lassen sich bei rascher Aufeinanderfolge der Schmelzungen viele Operationen in ein und demselben Gefäß ausführen.

Zur Herstellung feuerfester basischer Ziegel verwendet man nach **D. R. P. 5869** einen Kalkstein, der von Natur aus 3—$4^1/_2$% Tonerde und 5—9% Kieselerde neben höchstens 2% Eisenoxyd enthält, bzw. man mischt 70—80% Kalk und Magnesia mit jenen Stoffen und brennt die geformte Masse bei Weißglut, nachdem die Ziegel vorher sorgfältig ausgetrocknet wurden.

Zur Herstellung von künstlichem Marmor, feuerfesten Steinen, Ofenfutter u. dgl. verrührt man nach **D. R. P. 11 348** 2 Tl. gebrannten Kalk oder Dolomit mit in Essig oder Wasser gelöschtem Kalk oder Dolomit. Die Masse ist so plastisch wie der fetteste Ton, erhärtet in kurzer Zeit und brennt in Weißglühhitze rasch gar. Statt des Essigs kann man auch Salzsäure verwenden. Vgl. **D. R. P. 10 631** und **10 472.**

Zur Bereitung basischer Strontianitziegel mischt man gebrannten Strontianit mit soviel Ton oder tonhaltigem Eisenstein, daß die fertigen Formlinge bis zu 10% Kieselsäure enthalten, teigt die Masse mit Teer an, formt und frittet die mit Tonpulver bestäubten und getrockneten Ziegel bei sehr hoher Temperatur. Die Steine erhalten so eine Glasur, die den Zutritt der Feuchtigkeit an den eigentlichen Ziegel verhindert. **(D. R. P. 24 226.)**

554. Magnesit-, Sintermagnesit-(dolomit-)steine.

Deutschl. Magnesit (auch gebrannt) $^1/_2$ 1914 E.: 288 295; A.: 34 960 dz.

Über Magnesitwelterzeugung 1913 und 1918 siehe **Chem.-Ztg. 1922, 453,** über Magnesitproduktion Österreichs 1919—1920 **Chem.-Ztg. 1921, 862; 1922, 374.**

Über die Verwendung des Magnesits in der Industrie, siehe **Schwarz, Dingl. Journ. 186, 25.** Außer auf die Möglichkeit der Gewinnung reiner, für die Mineralwasserindustrie verwendbarer Kohlensäure ist in der Arbeit auch auf die Verarbeitung des Magnesiumoxydes zu Zement-, Mörtel- und künstlichen Steinmassen hingewiesen.

Über Vorkommen, Verarbeiten und Verwendung des Magnesits, und zwar in rohem Zustande, zur Gewinnung von Kohlensäure, als kaustischer Magnesit zur Herstellung von Sorelzement, und in totgebrannter Form zur Fabrikation von Magnesitziegeln und Herdsohlensteinen für offene Herde siehe **L. C. Morganroth,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 412.** Vgl. **[664].**

Zur technischen Verwendung des Magnesits brennt man ihn entweder kaustisch, also bis zur Entbindung der Kohlensäure, oder bei sehr hoher Temperatur bis zum Sintern. In ersterem Falle erhält man so das Grundmaterial für den Sorelzement oder für hochfüllbare Kunststeinmassen, Xylolith, Kunstmarmor usw. Der gesinterte Magnesit wird am besten aus dem krystallinischen Bitterspat oder Magnesitspat in Schachtöfen erbrannt, worauf man das Brenngut mahlt, mit oder ohne Bindemittel unter 300—500 Atm. Druck preßt und die Steine in Kammeröfen nochmals brennt. In dieser Form gewinnt man die feuerfesten Magnesitsteine bzw. ein Material, das sich als Futter für Martin- oder Hochöfen oder auch für Konverterauskleidungen eignet. **(Kern, Glückauf 48, 271.)**

R. H. Youngman weist darauf hin, daß sowohl gut gebrannte Magnesitsteine als auch aus Sintermagnesit gestampfte Herde durch Wasserdampf Schaden leiden können, da infolge Hydratisierung des Magnesiumoxyds die Steine zerstört werden, so daß namentlich auf undichte Dampfleitungen Bedacht genommen werden muß. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 118.)**

Bei der Herstellung von Ziegeln und Ofenfutter aus scharf gebranntem Magnesit vermeidet man Wasser als Anteigungsmittel, sondern glüht den gemahlenen, gebrannten Magnesit kurz vor seiner Verwendung bei einer Temperatur über 550° und formt das Pulver dann z. B. mit raffiniertem Petroleum, das die Masse plastisch macht ohne den Kalk anzugreifen und sich ohne Rückstand verflüchtigt. Auch alte Ofenfutter lassen sich nach Entfernung der Stahlteilchen mit wenigstens 15—20% frischem Magnesit, der ebenfalls fein gemahlen, jedoch etwas niedriger gebrannt wurde, in derselben Weise verwenden. Die so hergestellten, besonders für elektrische Induktionsöfen geeigneten Futter neigen nicht zum Schwinden oder Dehnen und sind immer wieder durch Mahlen und Umformen verwendbar bzw. auffrischbar, da sich die einzigen fremden Bestandteile, die Stahlteilchen, leicht magnetisch entfernen lassen. **(D. R. P. 284 310.)**

Ein Verfahren der Herstellung von Sintermagnesit ist dadurch gekennzeichnet, daß aus Gemischen von Magnesiumoxyd und überschüssigem Calciumoxyd dieser Überschuß durch Umsetzung mit Magnesiumchlorid enthaltender Lauge entfernt und der zurückbleibende calciumoxydhaltige Magnesiumschlamm nach Befreiung von der Lauge bis zu einen Restbetrag von 3% Calciumchlorid sintergebrannt wird. **(D. R. P. 288 262.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Gemisch von Magnesium- und Calciumoxyd teilweise oder ganz durch ein Gemenge von Calciumoxyd mit 1,5—5% Eisenoxyd und 0,5—1,5% Aluminiumoxyd und reichert evtl. den Kieselsäuregehalt der Masse durch geeignete Zuschläge auf 2—4% an. Auch hier wird das Gemisch der Oxyde der Magnesiumchloridlauge in der Menge zugesetzt, daß der Schlamm nach ihrer Entfernung auf wasserfreie Substanz berechnet höchstens 5% unzersetztes Calciumoxyd enthält. **(D. R. P. 291 913.)** Nach einer Abänderung sinterbrennt man einen beliebig erhaltenen Magnesiaschlamm mit dem erforderlichen Kalkgehalt und den Zuschlägen von Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure für sich oder in Mischung mit dem nach dem Hauptpatent durch Umsetzen von Magnesiumchlorid erhaltenen Magnesiaschlamm und erzielt auch so völlige Bindung und dadurch eine erhöhte Raumbeständigkeit des Enderzeugnisses. **(D. R. P. 302 836.)**

Zur Gewinnung magnesiareicher Erzeugnisse aus Gemischen von Magnesium- und Calciumcarbonat löscht man in dem durch Brennen bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure erhaltenen Gemisch der Oxyde tunlichst nur das Calciumoxyd zu Hydroxyd ab, was durch die Größe der zuzusetzenden Wassermenge bewirkt wird, und trennt es von dem Magnesiumoxyd. Evtl. wird nachfolgend das Calciumoxyd bzw. Hydroxyd mittels Magnesiumchloridlauge umgesetzt. Das Verfahren kann auch in Verbindung mit nassen Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von Sintermagnesit verwendet werden. **(D. R. P. 289 710.)**

Solche aus gebranntem Dolomit durch Umsetzung mit Magnesiumchloridlauge gewonnene Kunstmagnesiterzeugnisse vermögen in jeder Hinsicht die aus dem Euböamagnesit hergestellten feuerfesten Steinen und Ofenfutter für die Flußeisen- und Stahlindustrie zu ersetzen. **(B. Kosmann, Tonind.-Ztg. 40, 335.)**

Zur Herstellung von Sintermagnesit und Sinterdolomit nach den für Portlandzement üblichen Verfahren vermahlt man den Satz aus Mischungen von reinen und unreinen, dichten und krystallinischen, sonst ungeeigneten Rohstoffen mit den üblichen Ausgangsmaterialien und Sintermitteln und erhält so ebenfalls hochwertige Produkte. **(D. R. P. 292 652.)**

Zur Herstellung feuerbeständiger Ziegel geht man von dem bei der Granulierung von calciniertem Dolomit abfallenden Staub aus, brennt diesen in einem Rotationsofen tot, brikettiert die Masse und brennt sie abermals tot. **(A. P. 1 248 486.)**

Zur Herstellung feuerfester Steine brennt man Dolomit mit Quarz oder Magnesiasilicaten in solchen Mengen, daß entsprechend der Gleichung



$$MgO \cdot CaO + SiO_2 \cdot MgO = CaSiO_3 \cdot 2\,MgO$$

die die Feuerfestigkeit und Alkalibeständigkeit bedingende Magnesia in freier Form vorliegt, während der Kalk des Dolomits durch die Kieselsäure des Quarzes oder Silicates gebunden wird. **(D. R. P. 294 021.)**

Nach **D. R. P. 62 242** erhält man feuerfeste Steine durch Brennen einer in Formen gepreßten Mischung von 95 Tl. gebranntem Magnesit, 4 Tl. Hochofenschlacke und 1 Tl. Kochsalz. Vgl. **D. R. P. 152 459:** Herst. feuerfester Steine aus Zementbeton.

Zur Erhöhung der Fähigkeit feuerfester Dolomit- oder Magnesitmassen beim Vermischen mit anderen Bindemitteln zusammenzubacken setzt man dem zerkleinerten Druckmaterial 5 bis

10% basische Schlacke zu, geht mit dem Gemenge durch einen basisch gefütterten, auf 1800° erhitzten Drehrohrofen und läßt das Gut unter Luftabschluß erkalten. **(E. P. 156 447.)**

Nach **E. P. 14 981/10** wird eine feuerbeständige Masse aus den normalen Bestandteilen Dolomit, Magnesit und Bauxit hergestellt, denen man 3—6% Spinell zusetzt. Er wirkt nach dem Brennen als Zementierungsmittel; dann wird die Masse nochmals gemahlen, mit Teer gemischt, geformt und zum zweiten Male geglüht.

555. Feuerfeste Chromeisensteine. Magnesit-Chromitsteine.

Über die Verwendung des Chromoxydes als feuerfestes Material und die Vor- und Nachteile, die sich bei der Ofenauskleidung mit diesem Stoff ergeben, siehe **P. Audouin, D. Ind.-Ztg. 1879, 259.**

Zur Herstellung basischer Steine bindet man Graphit, Chromerz, Kalkstein, Dolomit oder Magnesit mit Phenolaten, die man durch Anrühren roher Carbolsäure mit Ätzalkalien oder alkalischen Erden als dünnen in wenigen Stunden zementartig erstarrenden Brei gewinnt. Die Phenole sind um so bindungsfähiger, je sorgfältiger vorher die Neutralöle entfernt wurden. **(D. R. P. 46 237.)**

Feuerfeste Gegenstände werden nach **D. R. P. 154 750** durch Brikettieren und Brennen eines Gemenges von Chromerz, Schamotte und Tonerdehydrat, evtl. unter Zusatz von kohlenstoffreichen Substanzen (für poröse Steine) hergestellt. Die Tonerde verleiht der Mischung von Chromerz und Schamotte, die beide stark verschiedene Ausdehnungskoeffizienten haben, bei höherer Temperatur größere Haltbarkeit und die organischen Stoffe, die zweckmäßig in Form von Zucker oder Harz zugesetzt werden, reduzieren das Chromerz teilweise zu Ferrochrom, das ebenfalls als Kitt wirkt. **(D. R. P. 154 750.)** Nach dem Zusatzpatent befreit man das Chromerzpulver zuerst durch Schlämmen von den leichtschmelzbaren Beimengungen und brikettiert diese reine Masse dann erst mit Tonerdehydrat und Schamotte. **(D. R. P. 158 268.)**

Zur Herstellung hochfeuerfester Körper bindet man Chromerze, besonders Chromeisenstein außer mit bekannten, später flüchtigen organischen Stoffen, z. B. mit Melasse oder zuckerhaltigen Flüssigkeiten ein, die die Eigenschaft besitzen, geringe Mengen Chromsäure zu lösen, nach dem Trocknen allmählich fest zusammenzubacken und die Form zu halten. Beim Brennen wird so ein dem Ausgangskörper gleichwertiges, hochfeuerfestes Produkt in Form des aus der Chromsäure entstehenden Chromoxydes in die Masse eingeführt. **(D. R. P. 230 033.)**

Über die Verwendung eines Chromeisensteines mit 52,9% Cr_2O_3, 22,6% FeO, 10,14% MgO, 9,6% SiO_2 und 4,8% Al_2O_3 zusammen mit Zettlitzer Kaolin mit 98,5% Tonsubstanz als feuerfestes Material, in dem der Chromit, den man nicht in größerer Menge als 10—15% zugeben darf, dem Kaolin gegenüber die Rolle eines stark agressiven Flußmittels spielt, während letzterer nur erweichend wirkt, siehe **M. Simonis, Stahl u. Eisen 1908, 334.**

Die Anwendung von Chromeisenstein zur Ausfütterung von Flammöfen in Kupferhütten und die Ausführung des Futters in der Weise, daß man den Chromit in eine Mischung von zerkleinertem Chromit und Blende einbettet, wobei während der Schmelze der abbröckelnde Chromitsand das Silber absorbiert und auch das Futter Metalle aufnimmt, ferner über die Aufarbeitung dieser mit Metall angereicherten Auskleidungsmassen beschreibt **E. Hall** in **Eng. Min. Journ. 101, 267.**

Zur Herstellung feuerfester Ziegel mischt und formt man einen wässerigen Magnesiumcarbonat-Eisenoxydteig, brennt bis zur völligen Entweichung der Kohlensäure und der Bildung von Magnesiumferrit, mahlt die Ziegel nach dem Brennen, formt abermals und brennt ein zweites Mal bei noch höherer Temperatur. **(A. P. 1 205 056.)**

Nach einem anderen Verfahren formt man ein Gemisch von Magnesit, Dolomit oder Kalkstein mit der halben Menge kieselsäurearmen Chromeisensteines, wobei der Chromerzzusatz auch in anderen Mischungen nicht weniger als 20% und nicht mehr als 80% betragen soll, und brennt die Ziegel bei 1600°. Die Steine sintern nur sehr schwach und widerstehen dem Angriff durch Wasserdampf lange Zeit. **(E. P. 15 163 und 16 237/1915.)**

556. Zirkon- und Thoroxydformlinge. Zusatz seltener Erden.

Die teueren und demnach nur für wissenschaftliche Arbeiten herstellbaren feuerfesten Gegenständen aus reinem Zirkonoxyd schmelzen bei 2500°, die unreineren durch Eisenoxyde bräunlich gefärbten, 80—95% ZrO_2 enthaltenden Zirkonoxydgemenge bei 1750—1900°. Letztere dienen zur Anfertigung auch technisch verwendbarer Gegenstände.

Die Anwendung von Zirkonerde zur Anfertigung feuerfester Produkte wurde von **Caron** in **Dingl. Journ. 189, 116** erstmalig vorgeschlagen.

Einzelheiten über die Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde, deren Reinigungs- und Aufschlußmethoden (mit Bariumcarbonat), die Weiterverarbeitung der aufgeschlossenen Substanz, die technische Darstellung reiner Zirkonerde, Formversuche und das Brennen der Tiegel veröffentlicht **R. Bayer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 485.**

Weitere Angaben über die Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde mit Betonung der Priorität seiner Methode der Anteigung des Zirkondioxyds bzw. der brasilianischen Zirkonerde mit Stärkekleister oder Weizenmehl bringt **R. Rieke** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1019.**

Die Herstellung feuerfester Geräte aus Zirkondioxyd beschreiben ferner **O. Ruff** und **G.Lauschke** in einer Aufsatzfolge beginnend in **Sprechsaal 49, 270.**

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, I, 17** veröffentlicht **E. Podszus** eine Methode zum Schmelzen von Zirkondioxyd in größeren Mengen, macht Angaben über die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des geschmolzenen Materials, ferner über seine Verwendung für die Herstellung von Geräten und beschreibt einen Ofen, der die Ausführung des Schmelzprozesses in oxydierender Atmosphäre bei Temperaturen bis zu 2500° gestattet.

Um die Porosität der Zirkongegenstände zu verringern setzt man dem Zirkondioxyd für eine Brenntemperatur von 2000° 1% Tonerde, für 2200° 1% Thordioxyd und für 2400° 1—3% Yttererde zu und brennt im evakuierten Kohlenrohr-Widerstandsofen in reduzierender Atmosphäre. Ebenso verringern auch Beryllium- und Magnesiumoxyd die Porigkeit der Zirkonmasse, wobei man dieselben Mengen anwendet, da größere Zusätze die Porosität wieder steigern, ähnlich wie wenn man Siliciumdioxyd als Zusatz verwendet. **(O. Ruff und G. Lauschke, Z. f. anorg. Chem. 97, 73.)**

Auch nach **D. R. P. 156 756** setzt man den Rohstoffen zur Herstellung feuerfester Steine, Röhren, Retorten oder Muffeln, auch feuerfester Überzüge auf keramischen Fabrikaten seltene Erden zu, die wegen ihres hohen Schmelzpunktes die Feuerbeständigkeit der Keramiken oder Überzüge steigern, eine grosse Dichte und nur geringe Neigung zeigen, in Flugasche usw. zu veraschen. **(D. R. P. 156 756.)**

Zur Erzeugung poröser und gleichzeitig feuerfester Massen für die flammenlose Oberflächenverbrennung verwendet man Zirkonoxyd mit oder ohne Beimengung von Titanoxyd und erhält so Formstücke, die gegenüber den Magnesiasteinen größere Festigkeit und hohe Porosität besitzen. Die zu demselben Zweck aus Thorium- oder Berylliumoxyd hergestellten Massen kommen ihres hohen Preises wegen nicht in Betracht. **(D. R. P. 284 395.)**

Nach D. R. P. 245 869 erhält man feuerfeste Körper durch Brennen schwerschmelzbarer Stoffe (Thorium- oder Zirkonoxyd), die man in geformtem, vorgebranntem Zustande mit einer leicht verdampfenden, als Sinterungsmittel dienenden Substanz (Phosphor- oder Borsäure, Pottasche, Borax usw.) überzieht. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens kann man die Sinterungsmittel, die zugleich Lösungsmittel für den geformten Körper sein können, in geschmolzener oder gelöster Form anwenden und man erzielt dann eine Sinterung schon bei so niedrigen Temperaturen, daß die Körper beim Gebrauch erheblich über die Brenntemperatur erhitzt werden können ohne zu reißen.

Zur Herstellung von kleinen, dünnwandigen, hohlen, keramischen oder feuerfesten Körpern, insbesondere aus Thoriumoxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumoxyd, Siliciumoxyd, Borstickstoff u. dgl. überzieht man eine Form aus Metall (am besten Nickelstahl), Holz oder dgl. mit einer dünnen Schicht aus Paraffin, Ceresin, Wachs oder einem anderen leicht schmelzbaren Stoff, und überzieht sie dann durch Übergießen oder Tauchen mit der erforderlichen Schicht keramischer oder feuerfester Masse. Ist die Masse hinreichend fest geworden, so wird die Form mit ihr derart erwärmt, daß die leicht schmelzbare Schicht ausschmilzt. Bei Verwendung von Paraffin als Zwischenschicht wird dieses durch Überziehen mit Mineralmehl oder durch Abwaschen mit Äther, Seifenwasser usw. aufgerauht, so daß die Masse gut daran haftet. Ist die Zusammensetzung der keramischen oder feuerfesten Masse so beschaffen, daß sie den auf der Form befindlichen Überzug angreifen würde, so wird letzterer noch mit einer dünnen Schutzschicht aus Kollodium, Gelatine oder dgl. überzogen. Diese Schicht haftet beim Abnehmen des Formlings an diesem und wird durch Verbrennen entfernt, wenn die Arbeitsstücke in den Ofen geschoben werden. Die eigentliche Form wird nicht zerstört, sondern kann beliebig oft benützt werden, und sie besitzt auch nach ihrer Vorbereitung durch Graphitierung oder durch Anbringung einer Schutzhaut aus Gelatine oder anderen leicht ablösbaren, herausschmelzbaren Stoffen eine feste Oberfläche, so daß das genaue Anpassen des Formstückes gewährleistet ist. **(D. R. P. 274 847.)**

Zur Herstellung feuerfester Geräte aus seltenen Erden, Thoriumoxyd oder Zirkonoxyd formt man die möglichst reinen Oxyde oder ihre Gemische, ohne weiteren Zusatz, mit reinem Wasser allein unter starker Pressung und erhält so feste, rißfreie Gefäße, deren Undurchlässigkeit nach dem Zusatzpatent dadurch gesteigert wird, daß man sie mit Glasuren aus denselben Oxyden unter Zusatz der Oxyde des Titans, Siliciums oder Aluminiums überzieht. **(D. R. P. 285 934 und 287 276.)** Nach einer weiteren Abänderung verdichtet man die reinen Erden ohne irgendwelchen Zusatz durch hohen, mechanischen Druck, mahlt sie dann fein und rührt sie in diesem Zustande, in dem sie nicht mehr voluminös werden, mit Wasser oder Alkohol an, um die Masse schließlich in Formen zu gießen und zu brennen. **(D. R. P. 287 554.)**

Zur Herstellung von Zinkmuffeln [258] setzt man dem feuerfesten Tonmaterial zwischen 1 bis höchstens 10% Zirkonerde zu und verarbeitet dementsprechend z. B. ein Gemenge von 33,3% Ton, 1—10% Zirkonerde und den Rest Schamotte. Die Haltbarkeit der Muffeln wird wesentlich gesteigert, allerdings auch wieder vermindert, wenn man mit dem Zirkonzusatz über 10% hinausgeht. **(D. R. P. 287 122.)**

Zur Herstellung sehr dünnwandiger Gefäße aus nicht tonhaltigen Stoffen, wie feuerfesten Oxyden, bringt man einen dünnflüssigen, gießbaren Brei, bestehend aus der nötigen Flüssigkeitsmenge, mindestens $\frac{1}{2}$% Bindemittel und dem Oxydpulver, dessen Korngröße höchstens 0,005 mm betragen soll, durch Eintauchen, Überstreichen, Übergießen oder Überstäuben auf eine verbrennliche, oder auf eine unverbrennliche, nicht saugend wirkende Form auf, nachdem diese mit einer für sich entfernbaren Grundschicht belegt worden ist, die die eventuelle Saug-

wirkung der porösen Form verhindert. Bei Verwendung des bei hoher Temperatur vorgebrannten oder geschmolzenen Ausgangsmateriales vermag man so Hohlkörper oder auch Röhrchen mit nur 0,1 mm dicken Wänden herzustellen. **(D. R. P. 294 796.)**

Zur Herstellung feuerfester Tiegel, Muffeln, Schalen usw. für metallurgische, chemische und keramische Zwecke setzt man ein angefeuchtetes und geformtes Gemenge von gebranntem Magnesit oder gemahlener Zirkonerde oder anderen schwersinternden Stoffen mit einem Gemenge von Gips oder einem anderen Metallsulfat und Eisenoxyd oder Eisenspänen hoher Temperatur aus, bis die Schwefelsäure ausgetrieben und Sinterung eingetreten ist. **(D. R. P. 309 707.)**

Hochfeuerfeste Massen erhält man aus Zirkon und Sillimanit, Tonerde oder Chromit. **(A. P. 1 362 274, 1 362 316 und 1 362 317.)**

Nach **A. P. 1 375 077** setzt man Glassätzen zur Erzeugung feuerfester Massen Zirkonerde zu.

Ein Gaskocher-Brennkopf besteht nach **D. R. P. 327 126** aus mit seltenen Erden vermischter feuerfester keramischer Masse.

Eine ähnliche feuerfeste Masse enthält neben Carborundum ein aus Zirkon und Aluminiumsilicaten bestehendes Bindemittel. **(A. P. 1 376 091.)**

Keramische Glasuren und Farben.

557. Allgemeines über keramische (Porzellan-)Glasuren.

Um den rohen oder den aus dem Vorglühbrand matt herauskommenden Scherben mit einer glänzend-glatten, harten, gasdichten Schicht zu überziehen füllt man seine Poren mit einem im Garbrand zähflüssigen Glase, dessen Schmelzbarkeit durch seinen Gehalt an Kali und Kalk oder Magnesia, die Widerstandsfähigkeit durch seinen hohen Gehalt an Tonerde und Kieselsäure bedingt ist.

Glasuren sind demnach leicht schmelzende Glasflüsse, die auf keramische Waren (siehe auch Eisenemaillierung) aufgebracht werden, um den Gegenstand zu verzieren und seine Oberfläche abzudichten. Für Spezialzwecke überarbeitet man das fertig glasierte Stück zwecks glasartiger Dichtung der dann auch bei hohen Temperaturen gasdichten Schicht mit dem Knallgasgebläse **(Stählers Handbuch I, 123).**

Die Glasurmassen bestehen aus kieselsäurehaltigen Materialien (Quarz, Feuerstein, Feldspat, Ton usw.), die mit Alkalien, Erdalkalien, Metallsalzen oder Metalloxyden verschmolzen (Glasurfritte) und in dieser Form oder nach Zusatz von Farben, Ton, Feldspat usw. (Glasurversatz) mit Wasser oder Bindemitteln angeschlämmt, auf die zu glasierenden Gegenstände aufgestrichen werden. Meist wird der verglühte Gegenstand durch die milchige Glasurmassenaufschlämmung durchgezogen, wobei sich die feinen Teilchen auf ihm ablagern. Es wurde auch vorgeschlagen trocken wie folgt zu arbeiten: Man unter- oder überschichtet pulverförmige keramische Massen und Glasurmassen in geeigneten Formen, preßt beide, evtl. verschieden gefärbten Schichten zusammen, trocknet sie und vereinigt sie im Brande. **(D. R. P. 149 850.)**

Nach einem von **L. Wunder** angegebenen Verfahren versieht man Porzellan und keramische Gegenstände in der Weise mit einer Glasur, daß man die Gipsform mit Glasurmasse ausfüllt, diese sofort wieder ausgießt und nunmehr Schlicker nachfüllt, der bis zur gewünschten Scherbendicke in der Form bleibt. Man erhält so durch dieses Gießen und Glasieren in einem Arbeitsgang innig verbundene Schichten, die einen tiefen Glasurglanz zeigen, deren Glasurschicht allerdings am Boden dicker ist als am Rande. Ersetzt man die Glasurmasse durch Masseschlicker, so kann man auf dieselbe Weise doppelschichtiges Porzellan bzw. Scharffeuerbiskuit mit glatter, nicht schmutzender Oberfläche herstellen. Ebenso erzeugte dreischichtige Porzellangegenstände, deren innere und äußere Schicht den gleichen Ausdehnungskoeffizienten zeigen, zeichnen sich durch ihre geringe Neigung zum Springen aus. **(Keram. Rundsch. 1918, 127.)**

Man unterscheidet: 1. Bleiglasuren, 2. bleihaltige oder bleifreie Emaillen und Emailfarben, die durch Trübung ungefärbter oder mit Metalloxyden gefärbter Schmelzflüsse mit Zinnoxyd und seinen Ersatzstoffen erhalten werden, 3. Erdglasuren, die schwer schmelzbar sind und vor allem für Porzellan Verwendung finden.

Zum Unterschied von den Glasuren verleihen die Engoben oder Angüsse, das sind feine Anschlemmungen von Ton, der Ware ein stumpfes, nicht glänzendes Aussehen. Die Engoben werden ebenfalls eingebrannt und vereinheitlichen die Oberfläche der keramischen Erzeugnisse. Die leichte Schmelzbarkeit einer Glasur ist bedingt durch ihren Gehalt an Borsäure, die sich in der Erdglasur nicht vorfindet, und weiter in dem Vorwiegen der Bleioxyde (Mennige) gegenüber der Kieselsäure der Erdglasuren, die hauptsächlich aus Ton (Kaolin), Feldspat, Pegmatit, Quarz, Marmor und Magnesit zusammengesetzt werden und beim Brennen Tonerde-, Kalk- und Alkalisilicate bilden.

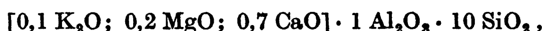
Unter Flußmittel ist eine Substanz oder ein Substanzgemisch zu verstehen, das dem Bestandteil einer keramischen Masse z. B. der Glasur zugesetzt, zuerst flüssig wird und nunmehr die anderen Bestandteile auflöst oder aufzulösen strebt. So ermöglicht beispielsweise Natriumcarbonat die Verflüssigung des schwer schmelzbaren Tones, ähnlich wie ein Gemenge der bei

1520° schmelzenden pseudohexagonalen Form des Wollastonits mit reiner Kieselsäure, die bei 1600° schmilzt, einen Schmelzpunkt von etwa 1420° zeigt. Die wichtigsten Flußmittel sind: Feldspat, Talkum, Mennige, eisenfreier Flußspat, Marmor oder Kreide, künstliche Fritten (aus Borsäure, Borax, Pottasche und Soda) oder ein farbloses Glaspulver. Vgl. **Sprechsaal 1912, 307.**

Eine gute Glasur soll auf Biskuit einen gleichmäßigen, durchsichtigen Überzug hervorrufen, der fest auf dem Grunde haftet und die Farbsätze bei Temperaturen, die in der Muffel zur Anwendung kommen, trägt. Da jedes Porzellan einen besonderen Schmelz- und Ausdehnungskoeffizienten besitzt, ist für jede Porzellansorte eine besondere Glasur erforderlich. Diese Glasuren sind wie erwähnt Verbindungen von einem Tonerdesilicat mit einem oder mehreren Alkali-, Erdalkali- oder Metallsilicaten. Durch Wechsel der Mengenverhältnisse gelangt man dann unter Hinzuziehung der färbenden Bestandteile zu einer unbeschränkten Anzahl von Silicatgemischen verschiedener Schmelzpunkte und Ausdehnungen. Ersetzt man in einer nichtgefärbten Glasurmischung Teile der Basen durch Metalloxyde, die mit Kieselsäure gefärbte Verbindungen bilden können, so erhält man gefärbte Glasuren, die sich von den Farben und den gefärbten Pasten durch ihre Durchsichtigkeit und Schmelzbarkeit unterscheiden. Am häufigsten fügt man der Glasurmischung das betreffende Metalloxyd direkt zu, wobei jedoch eine Änderung des Basenverhältnisses in der Glasur eintreten muß, da diese Metalloxyde die Schmelzbarkeit der Mischungen verändern und dann zu Haarrißbildungen Veranlassung geben. So muß man z. B. bei Anwendung von **Urannitrat** oder der Oxyde des Kobalts, Eisens, Mangans oder Kupfers gleiche Teile, bis die Hälfte, der Kreide aus dem Satz entfernen, während die Pinkfarben erzeugenden Chromoxyde keine Verringerung des Kalkgehaltes erfordern. Statt die färbenden Oxyde bloß beizumischen, kann man sie auch mit einem Teil der Glasurmischung gefrittet zur Anwendung bringen.

Die Glasur für rohe, also nicht verglühte Scherben soll möglichst wasserarm und elastisch vorbereitet werden, so daß sie den austretenden Wasserdämpfen Widerstand entgegensetzt. Zur Erzielung dieser Elastizität setzt man dem Glasurversatz organische, den Schmelzpunkt der Glasuren nicht beeinflussende und keine Asche hinterlassende Bindemittel zu, wie z. B. Rinderblut, Milch, Eier, Glycerin, Kartoffelmehl, Dextrin oder Leim. In **Keram. Rundsch. 22, 167** gibt **J. Zuwachs** Aufschluß über die Anwendung dieser Mittel in einzelnen Fällen.

Eine typische Hartporzellanglasur, die im allgemeinen aus denselben Bestandteilen zusammengesetzt wird, die auch die Masse bilden, hat die Formel



$$[0{,}1\,K_2O;\ 0{,}2\,MgO;\ 0{,}7\,CaO] \cdot 1\,Al_2O_3 \cdot 10\,SiO_2,$$

und demnach die prozentuale Zusammenfassung von 1,2 K_2O; 1,1 MgO; 5,1 CaO; 13,4 Al_2O_3 und 79,2 SiO_2 besitzt. Dieser Berliner Marmorglasur entspricht die Meißner feldspatfreie Glasurmasse.

In Sprechsaal 1912, 541 findet sich eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung transparenter Weichporzellanglasuren für SK 8—9. Man wählt z. B. einen Versatz aus 112 Tl. norwegischem Feldspat, 9 Tl. Magnesit, 70 Tl. kohlensaurem Barit, 35 Tl. Marmor, 52 Tl. Zettlitzer Kaolin und 150 Tl. Quarzsand.

Die Zusammensetzung der Glasurmassen und ihre Anpassung an das Scherbenmaterial, dieses wichtigste Gebiet der Keramik, ist in den klassischen Schriften von **Seger** „Glasurfehler und deren Ursachen" in erschöpfender Weise behandelt.

Eine der fundamentalen Arbeiten von **H. Seger** über Glasuren, speziell mit Verwendung von Barit, findet sich in **Tonind.-Ztg. 1884, 52 ff.**

Über Herstellung und Aufbringung der Blei-, Erd- und Salzglasuren siehe **C. Tostmann, Keram. Rundsch. 1909, 169, 201** und **225.**

558. Glasurfehler (Risse, Blasen, Ablösung) vermeiden.

In **Keram. Rundsch. 22, 1, 12, 24, 34, 45** behandelt **W. Wiesenberg** die Fabrikationsfehler in Ofenfabriken, also das Abblättern und Absetzen, Abspringen, Abzehren und Aufkochen der Glasur bzw. des Begusses, Flecke in Glasuren und Begüssen, ihre sonstigen Fehler, das Laufen, Mattwerden, Entglasen, Schäumen, Schrammen und Kratzen, Verfärben und Verlaufen der Glasurfarben, das Verziehen der Gipsformen und Formlinge, das Springen und Reißen der Muffeln und Schmelztiegel usw.

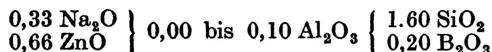
Über Glasurfehler siehe ferner **E. Brück, Tonind.-Ztg. 41, 40 u. 87.**

Die Glasurfehler und deren Ursachen beschreibt **H. Seger** ausführlich in einer Artikelserie der **Tonind.-Ztg. 1882,** beginnend **S. 227.**

Die Ursache der Bildung feiner Risse in Glasuren (Haarrisse) ist physikalisch stets der Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten von Masse und Glasur (vgl. **Tostmann, Keram. Rundsch. 2223, 8**). Damit steht im Zusammenhang, daß es leichter ist haarrißfreie Glasuren auf vollkommen dichtem als auf porösem Scherben herzustellen (vgl. ebd. **S. 83** u. **103**), und darum wirken nach **Segers** Angaben stärkeres Brennen der Kacheln und feinere Mahlung der Schamotte und des Quarzes günstig. Dabei ist die Ursache des Auftretens von Glasurrissen nicht immer darauf zurückzuführen, daß der Scherben beim Abkühlen eine geringere Schwindung zeigt als die Glasur, sondern in manchen Fällen kommt es auch vor, daß, nachdem bei gewöhnlicher Temperatur Scherben und Glasur miteinander in Ruhe gekommen waren, sich der Scherben bei neuerlichem Erhitzen im Muffelofen stärker ausdehnt als die Glasur, so daß letztere während des Brennens reißen muß. **(B. Moore, Sprechsaal 47, 115.)**

Im Grunde ist jedoch der Ausdehnungskoeffizient einer Masse die Folge ihrer chemischen Zusammensetzung, also der Wechselwirkung der verschiedenen Glasur- und Massebestandteile bei den verschieden hohen Hitzegraden. So zeigten **R. Rieke** und **W. Steger, Sprechsaal 48, 381 u. 390,** daß Glasuren mit mehr als 9—10 Mol. SiO_2 emailartige Trübung zeigen, während Haarrisse vorwiegend bei den nur 6—8 Mol. SiO_2 oder nur 0,3—0,4 Mol. Al_2O_3 enthaltenden Glasuren auftreten. Nach **G. Heinstein** wird die Rissebildung auf ein Mindestmaß herabgesetzt, wenn man die Menge der ungeglühten Tonsubstanz vermindert und den Quarzzusatz erhöht bzw. letzteren verringert und die Menge hochgebrannter Tonsubstanz steigert oder schließlich unter Beibehaltung der Tonsubstanzmenge den ungebrannten Ton zurücksetzt und das gebrannte Material vermehrt. Auch Kreidezusatz und der Ersatz des plastischen durch dichtbrennenden Ton wirken günstig, da in letzterem Falle die Glasur bei höherer Temperatur eingebrannt werden kann. **(Keram. Rundsch. 1918, 5 u. 18.)**

Die Tonerde verzögert überhaupt die Wirkung der Hitze auf die Glasuren und verhütet z. B. in einer Glasur von der Zusammensetzung



$$\left.\begin{matrix} 0{,}33\ Na_2O \\ 0{,}66\ ZnO \end{matrix}\right\} 0{,}00 \text{ bis } 0{,}10\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 1.60\ SiO_2 \\ 0{,}20\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

als Ton, Oxyd oder Feldspat (stets mit den übrigen Bestandteilen gefrittet) oder als ungebrannter Ton, (dann den für sich gefritteten Bestandteilen zugefügt), im ersteren Falle in der Menge von 0,03—0,1 Äquivalenten zugegeben, bei SK das Entglasen der Glasuren und fördert das Wachstum der Krystalle, die im Falle des Tonerdezusatzes als Oxyd in der Menge von 0,8—0,9 Äquivalenten in bester Form entstehen. Glasuren mit hohem Tongehalt sind demnach in einem größeren Temperaturintervall verwendbar und ihre Anwendung, am besten durch Zusatz von rohem Ton, empfiehlt sich daher, wenn die Tonerde auch das Wachstum der Krystalle nicht zu beschleunigen scheint. **(M. G. Worcester, Sprechsaal 42, 553.)**

Über den ungünstigen Einfluß des Kryoliths in keramischen Glasurmassen (Haarrisse) siehe **C. Tostmann, Keram. Rundsch. 1911, 271.**

Über die Stellung des Bors in der Glasurformel und den Einfluß der Borsäure auf die Eigenschaften der Glasuren, besonders die Haarrissebildung, siehe **F. Singer** in **Sprechsaal 1911, 325 u. 345** bzw. **Keram. Rundsch. 1911, 221.**

Entgegen der Segerschen Regel fand **E. Selch,** daß sich in borsäurefreien Glasuren die Bildung der Haarrisse nur vermeiden läßt, wenn man das Alkali völlig ausschaltet oder das Natron durch Kali, das Bleioxyd durch Magnesium- oder Zinkoxyd ersetzt, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß Magnesiumoxyd in größerer Menge die Schmelzbarkeit der Glasur stark herabsetzt und Zinkoxyd ihr Mattwerden und ihre Krystallbildung begünstigt. Überdies erleiden die Farbtöne bei völliger Ausscheidung des Alkalis zum Teil wesentliche Änderung. **(Keram. Rundsch. 21, 1.)**

Die besten glänzenden Porzellanglasuren hatten nach Versuchen von **B. Stull** das Sauerstoffverhältnis 7—8,2, die besten Mattglasuren 1,5—1,8 und 3,2—3,8. Bei konstantem RO neigt die Glasur mit steigendem Kieselsäuregehalt unter gleichzeitiger Zunahme des Glanzes zur Abnahme der Rissebildung und des Mattwerdens, bei einem gewissen Punkt wächst jedoch die Neigung zum Reißen und bei Überschreiten des Kieselsäuregehaltes tritt schließlich Entglasung ein. Mit der Steigerung des Tonerdegehaltes nehmen bei kieselsäurereichen oder armen Glasuren die Risse ab, es verringert sich bei jenen die Neigung zur Entglasung und es erhöht sich bei niedrigem Kieselsäuregehalt jene zum Mattwerden der Glasuren.

Zur Sicherung glasierter Tonwaren gegen Glasurrißbildung setzt man der ungebrannten Masse Erdalkalien als wasserlösliche Chloride in solcher Menge zu, daß sich eine mit ihnen stark angereicherte Schicht auf der Oberfläche der getrockneten Formlinge bildet. Man erzeugt demnach künstlich die sonst zu vermeidenden Ausblühungen aus einem Material, das beim folgenden Brennen die innige Verbindung und das bessere Haften der Glasur an der Unterlage bewirkt. **(D. R. P. 297 719.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man das den Tonen beigemengte Calciumcarbonat mit Salzsäure in lösliches Calciumchlorid um, das dadurch an die Oberfläche des Formlings wandert, so daß in der Glasurschicht später keine Risse auftreten können. Überdies werden durch diese Salzsäurebehandlung knollige Beimengungen des Tones aufgelöst und dadurch unschädlich gemacht. **(D. R. P. 299 589.)**

Im allgemeinen üben jedoch die löslichen Salze, z. B. die in den Glasursalzen enthaltenen schwefelsauren Verbindungen, besonders auf eisenoxydreiche Tone ungünstigen Einfluß aus. Um die flußbildende Eigenschaft zur Geltung zu bringen, müssen sie nämlich durch reduzierendes Feuer in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt werden. Wird dann gesalzen, so erhält man durch den hierbei unvermeidbaren Luftzutritt eine oxydierende Flamme, die zwar den Scherben schön rotbraun färbt, andererseits aber das bei niedrigerer Temperatur aufgenommene Salz wieder ausscheidet, das dann zur Gallenbildung auf der Glasurdecke Anlaß gibt. Auch die Schamottesteine des Ofens leiden unter der Einwirkung des unzersetzten Salzes an den schadhaften glasurfreien Stellen dadurch, daß die Salze in den Stein wandern und beim wiederholtem Lösen und Ausscheiden, hervorgerufen durch das Erhitzen und Erkalten des Ofens, Krystalle bilden, die das Mauerwerk im Laufe der Zeit zerstören. **(M. Schmidt, Sprechsaal 1911, 264.)**

Lösliche Salze müssen aus Terrakottamassen entfernt werden, da sie schon in kleiner Menge das Abblättern der Glasur hervorrufen. Man vermag den Einfluß dieser Salze durch Zusatz von Bariumcarbonat zur Masse zu beseitigen. **(A. Coats, Keram. Rundsch. 23, 22.)**

Nach **B. Moore** und **J. B. W. Mellor** besteht die Ursache der Blasenbildung in Steingutglasuren zu 80% in der Anwesenheit von organischen Stoffen und Feuchtigkeit im Scherben selbst, während die Glasur, auf die man in dieser Hinsicht bisher die Hauptaufmerksamkeit konzentrierte, erst in zweiter Linie in Frage kommt. **(Sprechsaal 1909, 679.)**

Blasenbildung tritt nach Beobachtungen von **Mellor** nur dann auf, wenn die Glasur naß vermalen wurde, wobei jedenfalls, namentlich wenn man von alkalireichen Fritten ausgeht, ein Hydrat gebildet wird, dessen beim Brennen austretendes Wasser die Blasen erzeugt. **(Keram. Rundsch. 1917, 16.)**

Nach **Th. Hertwig-Möhrenbach** vermeidet man das Abrollen der Porzellanglasur dadurch, daß man die ungebrannte Glasur für Scharffeuermalerei erst im Starkbrand schmilzt und dann mahlt, nach **C. Tostmann** in der Weise, daß man die Glasur weniger fein mahlt und den Ton oder Kaolin in gebranntem Zustande zusetzt. **(Keram. Rundsch. 20, 413** bzw. **421.)** Vgl. **E. Klein, ebd. 459.**

Nach H. Hecht, Tonind.-Ztg. 1893, 1252 wird die Erblindung von Töpferglasuren durch die schweflige Säure der Feuergase hervorgebracht und kann vermieden werden durch abwechselnde Rauchentwicklung, die durch starkes Auflegen von Brennstoff allein bewirkt wird.

Um schadhafte fleckige Stellen in Porzellanglasuren auszubessern bohrt man sie mittels eines Diamantbohrers aus und füllt die entstandenen Löcher mit einem geeigneten Füllmaterial. **(D. R. P. 261 394.)**

559. Farbkörperfreie Glasuren. Salzglasur und Ersatz.

Über die Technik des Glasierens mit Salz siehe die heute noch lesenswerte Arbeit in **Tonind.-Ztg. 1879, 150.**

Die Mißstände, die sich bei der Glasierung gewöhnlicher Steingutwaren durch Anwendung des Kochsalzes ergeben, erörtert **L. Hagestolz** in **Tonind.-Ztg. 1877, 147.**

Über die Erzeugung der Salzglasuren, die dabei stattfindenden Reaktionen sowie die vorkommenden Fehler der Bildung eines weißen Überzuges, mißtoniger Färbungen, nachträglichen Verschwindens des Glanzes, Blasenbildung usw. sowie über deren Abhilfe siehe **P. G. Straßmann, Tonind.-Ztg. 1908, 1574.**

Die Salzglasuren erzeugt man durch Einwerfen von Kochsalz in den mit den zu brennenden Steinzeugwaren bestellten glühenden Ofen. Das Salz setzt sich bei der herrschenden hohen Temperatur mit den Wasserdämpfen der Feuergase zu Salzsäure um, die zur Bildung einer dünnen Natrontonerdesilicat-Schmelzschicht führt. Um z. B. die bei SK 5—10 zu brennenden Kanalisationsröhren zu glasieren, soll man das Salz nicht auf einmal, sondern in kleine Mengen geteilt zuführen. Die Gesamtmenge des Salzes ist je nach den Eigenschaften der Masse sehr verschieden. Einige Firmen verwenden $^1/_3$—$^2/_3$ lb Salz auf einen Kubikfuß der Ofenkammer (rund 160—320 kg Salz auf 30 cbm Ofenraum). Zwecks Erzeugung dunkler Glasur wird mit rauchigem Feuer gebrannt. Hinsichtlich der Ofenbedienung gilt, daß nach der Vorwärmezeit und nach dem Säubern der Feuerungen reduzierendes Feuer einsetzen soll, das recht lebhaft und stark rauchend unterhalten wird. Ist das Feuer klar und die Sinterungstemperatur erreicht, so führt man billiges Öl, Harz oder andere kohlenwasserstoffhaltige Stoffe und Salz in den Ofen ein und regelt den Zug so, daß das Feuer gerade noch in den Ofen gesaugt wird. Um dies zu erreichen, läßt man den Schieber soweit herunter, daß das Feuer aus den Feuerungen ausbläst und zieht dann soweit aus, bis das Feuer in den Ofen eindringt. Aus dem Ofen gezogene Probestücke zeigen, wann der Ofen genug gesalzen ist.

Der Ton, auf dem Salzglasur erzeugt werden soll, muß vor allem genügend Kieselsäure enthalten. Es ist daher in vielen Fällen erforderlich, dem Steinzeugton noch kieselsäurehaltige Materialien zuzufügen. Z. B. wendet man an: 1 Tl. gelben, sandigen Ton, 1 Tl. Steinzeug oder eisenhaltigen Schieferton und 1 Tl. feuerfesten Ton. Für besonders große Röhren setzt man noch geringe Mengen Quarzsand hinzu. Für Steinzeugglasuren (SK 7—9) stellen 0,4 Äquivalente Tonerde die günstigste Grundlage dar, wenn zugleich die Kieselsäure das 8,7—10fache des Betrages erreicht und gleichzeitig wenigstens 0,3 Äquivalente Alkali vorhanden sind. **(W. Scheffler, Sprechsaal 1905, 1790 u. 1830.)**

Zur Herstellung der dunkelbraunen Creussener Steinzeugglasur verflüchtigt man in dem stark weißglühenden Ofen nach D. R. P. 25 649 bei offener Tür eine Masse aus Kochsalz, Pottasche, Kupferasche und Borsäure.

Ein Verfahren zur Erzeugung von Salzglasur auf Steinzeugware, die in Brennöfen mit Gasfeuerung gebrannt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Salz in angemessenen Portionen und kleinen Zwischenpausen, je nach Menge und Größe der Brennkammer, in den heißgetriebenen Gasgenerator einfüllt, wodurch sich die Salzsäuredämpfe schnell entwickeln, mit den Gasen zusammen zur Brennkammer gehen und gleichmäßig zur Einwirkung gelangen. **(D. R. P. 245 212.)**

Zur Beschränkung oder Aufhebung der Aufsaugefähigkeit von Tonwaren taucht man sie in eine Mischung gleicher Teile gelöschten Kalkes und Zementes mit Wasser und erhält so nach 14tägiger Lagerung auch auf glatten und harten Tonwaren eine papierdünne, unzerstörbare Schicht, die die Glasur ersetzen soll. **(D. R. P. 191 004.)**

In **D. R. P. 77 870** ist ein einfaches Verfahren beschrieben, um Tongegenstände dadurch glänzend zu machen, daß man die trockenen Gegenstände vor dem Brennen mit Wasser anfeuchtet und noch feucht, ohne Benutzung eines weiteren Poliermittels mit einem Lappen abreibt.

560. Engoben und Bunzlauer Glasuren.

Engoben sind tonige, glasurartige Massen, die zur Veredelung der Oberfläche keramischer Waren dienen und die im Gegensatz zu den eigentlichen Glasuren nicht bis zur Bildung einer glasig dichten Schicht geschmolzen bzw. gebrannt werden, da ihre Garbrandtemperatur schon durch eine leichte Frittung erreicht wird. Engobieren ist dementsprechend der Vorgang des Überziehens der aus minderfarbigen Massen erzeugten Tonwaren mit reinfarbigem Ton, der die Farbe abdeckt und einen besseren Glasuntergrund gibt. Der Auftrag dieser Massen auf den zu verzierenden Körper erfolgt entweder durch einen Tauchprozeß oder durch Beguß oder durch Aufspritzen, Aufmalen oder Furnieren, d. h. durch pastösen Auftrag der dicken Masse als dünne, furnierartige Haut. Zuweilen, wie bei Herstellung der Mosaikplatten, vereinigt man die Engoben auch in pulverförmigem Zustande mit der gepulverten Grundmasse durch trockenes Pressen. Man wendet fast ausschließlich weiße oder hellfarbige Engoben an, um die dunkle Scherbenfarbe zu verdecken, doch werden zur Erzielung gewisser Dekorationseffekte in der Feinkeramik auch dunkle Engoben, die mit verschiedenen Metalloxyden gefärbt sind, auf weißen Grundmassen aufgebracht. Speziell die Kachelengoben, ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten beim Trocknen und Brennen werden in ausführlicher Weise beschrieben in **Sprechsaal 1912, 717, 730 u. 748.**

Die Außenglasur des berühmten Bunzlauer Geschirres besteht aus einer alkalireichen Tonangußmasse, die Innenseite wird mit einer bleifreien, aus Feldspat und Kalk (Kreide) gemischten weißen Glasurschicht überzogen. Die beiderseitig überzogenen Geschirre werden dann ohne Kapseln bei hoher Temperatur bis zum Sintern der Masse gebrannt.

Ursprünglich verwendete man als Glasurmaterialien zur Erzeugung des Bunzlauer Brauns flußmittelhaltige Lehme, die wegen ihrer ungleichmäßigen Zusammensetzung ebenso recht differierende Töne ergaben wie die später eingeführten künstlichen Glasursätze, die überdies häufig dunkelgrün bis schwarz ausfielen und wenig opak waren. **Pukal** fand dann, daß ein Zusatz von Rutil eine Glasur gelbbraun und opak macht, und daß weiter größere Mengen des Zusatzstoffes oder auch des billigeren titansäurehaltigen Eisenoxydes oder der Titansäure (in der Menge von 2%) bereits tief dunkelrote kleinkrystalline Ausscheidungen ergibt.

Die beim Engobieren entstehenden Gießflecke, für deren Entstehung eine genügende Erklärung nicht gegeben werden kann, dürften auf physikalische oder chemische Ursachen zurückzuführen sein. **H. Stein** vertritt die Anschauung, daß die Gießflecke in irgendwelchem Zusammenhange mit der zum Schlicker verwendeten Soda stehen, da in Fällen, wo die Hälfte der zum Gießschlicker verwendeten Soda durch Wasserglas ersetzt wurde, der Mißstand nicht auftrat. **(Keram. Rundsch. 22, 11.)**

Nach **C. Tostmann (ebd. 21, 535)** soll hingegen beim Aufprallen des Schlickerstrahles auf den Boden der Gipsform eine Entmischung der Masse eintreten, dergestalt, daß der Ton aus dem Masseversatz von der porösen, das Wasser des Schlickers aufsaugenden Form ausgeschieden und die unplastischen Bestandteile der Masse abgestoßen werden.

Auch **K. Jacob (ebd. 20, 273)** empfiehlt zweckdienliche Maßnahmen beim Eingießen des Schlickers.

Nach **D. R. P. 267 190** werden Tonwaren in der Weise engobiert, daß man die Form zunächst mit reinfarbiger Engobemasse füllt, diese schnell ausgießt und den minderwertigen Ton nachfüllt. Man erhält so reinfarbigen Ton als Überzug, der die schlechte Farbe abdeckt und einen besseren Untergrund für die Glasur liefert.

Der Übelstand, daß beim Auftragen der Glasur auf die rohen Kacheln erstere nach dem Brande häufig leicht abfällt oder sich beim Einbrennen zusammenzieht und unglasierte Stellen zurückläßt, ist nach **E. Kržen, Bayer. Gew.-Mus. 1885, 22** dadurch vermeidbar, daß man die trockene, staubfreie Kachel zunächst mit einer besonders bereiteten 5gräd. Leimlösung begießt, dann trocknen läßt, als Anguß ein Gemenge von 100 Tl. Hafnerglasurschlempe, 3 Tl. weißbrennendem Ton und verdünntem Leimwasser (1 : 3) aufbringt und nunmehr brennt. Die erste Leimlösung, die zum Überstreichen der Kacheln gebraucht wird, ist ein Essigleim, den man aus gewöhnlichem, kalt gequelltem mit der gleichen Menge warmer Essigsäure gelöstem Leim und Verdünnen der Lösung auf 5° Bé herstellt. Der Essigzusatz verhindert das Gelatinieren der Leimlösung und das schnelle Absetzen der Glasur.

Esten empfiehlt in **Töpf.- u. Ziegl.-Ztg. 1890, 42** zum Beguß von Ofenkacheln eine Masse, die aus 300 Tl. Meißner Begußton, 40 Tl. reinem Kaolin, 40 Tl. Feldspat, 40 Tl. Quarz und 20 Tl. Schlemmkreide besteht. Die Schwindung der Masse läßt sich sehr stark herabsetzen, wenn man den Kaolin vorher glüht und ihn dann als feines Schamottemehl zusetzt. Vgl. **Tonw.-Ind. 1911, 76:** Engobierung von Dachziegeln.

Nach **Sprechsaal 1900, 612** empfiehlt es sich, für anzugießendes Steinzeug der Engobe ein Flußmittel oder eine Glasur zuzusetzen, wodurch eine innige Verbindung zwischen Unter- und Oberschicht herbeigeführt wird. Man verwendet für farbige Angüsse Unterglasurfarben, so z. B. für Ziegelrot 40 Tl. fetten, weißen, calcinierten Ton, 35 Tl. gelben Ton, 100 Tl. Quarzsand und 20 Tl. roten ockerhaltigen Ton. Für Blau, Grün oder Rosa mischt man 25—35 Tl. Unterglasurfarbe mit 10—15 Tl. Steinzeugglasur und trägt die feingemahlenen Mischungen möglichst dünn auf.

Nach **D. R. P. 168 774** erhalten Angußmassen für keramische Waren vorteilhaft einen Zusatz von Fett.

Eine erschöpfende Besprechung der Bunzlauer Glasuren (ebenso der Herstellung bleihaltiger und bleifreier Glasuren überhaupt für Kochgeschirre) von **L. Gallus** findet sich in einer Artikelserie der **Tonind.-Ztg. 1877, beginnend S. 51.** Eine vielfach erprobte und angewendete Bunzlauer Glasur besteht nach dem Verfasser aus 100 Tl. Lehm und 5 Tl. einer Mischung von 1 Tl. Borax, 1 Tl. Pottasche und 3 Tl. Soda in wässeriger Lösung. Zur Herstellung der innen weißen und außen rotbraunen Geschirre verwendet man innen eine Engobe aus 25 Tl. Kaolin, 10 Tl. Quarz, 45 Tl. Feldspat und 21 Tl. Porzellanscherben. Man verglüht, engobiert außen mit der Lehm-Pottascheglasur und innen nochmals mit einer wasserflüssigen, durchsichtigen Glasur aus 16 Tl. Feldspat, 4 Tl. Quarz, 8 Tl. Kalk und 2 Tl. Porzellanscherben oder mit einer dickflüssigen Glasur aus 15 Tl. Feldspat, 10 Tl. Quarz, 3 Tl. Kalk und 4 Tl. Porzellanscherben. Als zuverlässigste Bunzlauer Glasur eignet sich nach **A. Berge** ein Gemenge von 266,27 Tl. Feldspat, 76,47 Tl. Bunzlauer Feinton, 69,71 Tl. Quarz, 40 Tl. Marmor, 10,08 Tl. Magnesit, 23,13 Tl. Eisenoxyd und 4,63 Tl. Rutil. **(Sprechsaal 1911, 127.)**

Zur Herstellung von glänzenden Überzügen auf keramischen Gegenständen trägt man den Begußton in feinster kolloidaler Verteilung im Solzustand, den man in dem Kaolinbrei durch etwas Wasserglas erzeugt, auf die Gegenstände auf und brennt bei Temperaturen, die unterhalb des Schmelzpunktes der Begußmasse liegen, ein. Je nach der mehr oder weniger weitgehenden Fraktionierung der Bestandteile jener Begußmasse werden verschiedene Dispersitätsgrade und damit verschieden hochglänzende Schichten erzielt. **(D. R. P. 321 112.)**

Die Wasserglasglasierung von Keramiken wurde erstmalig von **Clémandot** ausgeführt. **(Dingl. Journ. 184, 375.)**

Über einige bleifreie Glasuren mit Wasserglas allein oder zusammen mit borsauren Verbindungen, siehe **Dachauer, Polyt. Notizbl. 1869, Nr. 19 u. 21.**

Zur Herstellung einer bleifreien Glanzschicht auf keramischen Gegenständen verwendet man eine Begußmasse aus Ton ohne weitere Zusätze jedoch nach Vorbehandlung des Tones in einem eigenartigen Holzrinnen-Schlämmsystem, in dem sämtliche Fremdkörper zurückgehalten werden, so daß ein molekularer Tonschlamm resultiert, in dem beim Auftragen auf den Gegenstand die Einzelteilchen so dicht aneinanderliegen, daß auch ohne Polieren nach dem Brennen bei niedrigen Hitzegraden eine glänzende und dichte Schicht entsteht. **(D. R. P. 299 493.)**

561. Allgemeines über bleihaltige und bleifreie Glasuren.

Über das Verhalten roher Blei-Majolikaglasuren, über bleihaltige Steingutrohglasuren, das Blasigwerden von Glasuren und das Aufsaugen ihrer Bestandteile durch die Umgebung während des Brennens, über bleifreie Glasuren und die nachträgliche Veränderung einer Glasur auf dem Scherben, schließlich über den Einfluß der Art des Verfahrens bei der Glasurzusammensetzung auf die endgültige Beschaffenheit der fertig geschmolzenen Glasur berichtet **J. W. Mellor, Sprechsaal 46, 461.** Die Beobachtungen wurden mittels eines wassergekühlten Mikroskops während des Glattbrandes angestellt.

Es wurden zahllose Versuche angestellt, um das giftige Blei aus den Glasuren zu entfernen, doch **gibt es keinen Stoff, der das Bleioxyd in den Glasuren völlig zu ersetzen vermag, da die bleifreien Glasuren höchstens durch Zugabe von Kaolin als Klärungsmittel, nicht aber durch Erhöhung des Boraxgehaltes am Milchig- und Undurchsichtigwerden** verhindert werden können. Weder rohe noch geröstete Bleierze sind an Stelle der reinen Bleisauerstoffverbindungen zur Herstellung von Steingutglasuren geeignet. **(H. Hirsch, Keram. Rundsch. 1917, 189.)** Auch **E. P. Montgomery** kommt auf Grund vergleichender Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die bleifreien Glasuren trotz bestimmter Vorzüge die Bleiglasuren nicht völlig ersetzen können. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 23.)** Die geringe Bleiabgabe der Glasur der Kochgeschirre nimmt übrigens bei mehrfachem Auskochen ab und verschwindet schließlich, so daß bleiglasierte Tongefäße, wenn sie neu mit Essigsäure der in den Speisen üblichen Konzentration ausgekocht wird, unbedenklich verwendet werden können.

Zur Verhütung der Bleivergiftungen schlug **L. Petrik** vor die Glasuren aus geteilten Fritten darzustellen, d. h. eine borsäurefreie und möglichst wenig Alkalien enthaltende, kaum lösliche Bleifritte mit einer die nötigen Alkalien nebst Borsäure enthaltenden bleifreien Fritte zu versetzen. **(Sprechsaal 53, 405.)** Vgl. **ebd. 47, 1.**

Bei Herstellung einer den gesetzlichen Anforderungen entsprechenden Bleiglasur ist Grundbedingung das Vorhandensein genügender Mengen Kieselsäure und besonders Tonerde zur festen Bindung des Bleies. Ferner muß die Temperatur genügend hoch sein und die Schmelze so lange dauern, bis dieser chemische Bindungsprozeß vollendet ist und Bleisilicate mit dem Mindestquotienten 2 entstehen, wenn man von tonerdefreien Bleigläsern ausgeht. Es empfiehlt sich ferner die Verwendung gefritteter Versätze, da hierdurch die nichtbleihaltigen Komponenten in höherem Maße herangezogen werden können und eine größere Sicherheit hinsichtlich der Bleibindung gewährleistet wird. **(J. Körner, Sprechsaal 1906, 2.)**

Nach **E. Berdel** wählt man zu demselben Zwecke der Herstellung eines bleihaltigen, jedoch im Sinne der gesetzlichen Vorschriften ungiftigen Schmelzfarb- oder -glasurproduktes einen

Fluß von der Zusammensetzung



$$0{,}1\ Na_2O \cdot 0{,}15\ K_2O \cdot 0{,}75\ PbO \cdot 0{,}15\ Al_2O_3 \cdot 2{,}5\ SiO_2 \cdot 0{,}4\ B_2O_3\,,$$

der die nötigen Mengen Tonerde und Alkali zur festen Bindung des Bleies und eine hinreichende Menge Borsäure enthält, die nicht überschritten werden darf, wenn der Fluß nicht giftig werden soll. Erst nach weiterer Zurückdrängung des Bleies könnte man den Borsäuregehalt vergrößern. Der teilweiße Ersatz des Bleies durch Wismut oder Zink setzt die Giftigkeit des Flusses nicht herab und überdies wirkt das Zink stark entglasend. Auch durch teilweisen Ersatz des Bleies durch Barit kann man ungiftige und speziell alkalifreie ungiftige Flüsse herstellen; zugleich läßt sich die Tonerde in barithaltigen Bleiflüssen, ohne daß sie giftig würden, auf einen sehr kleinen Anteil zurückdrängen, allerdings sind diese Produkte für die gewöhnlichen Schmelzfarben zu schwer schmelzbar. In **Sprechsaal 1905, 299 ff.** bringt Verf. zehn Vorschriften für ungiftige farbige Versätze, die im Original einzusehen sind.

Zur Herstellung eines rissefrei bleibenden spiegelnden Töpferglasur verwendet man z. B. im Sinne der Formel



$$(0{,}1\ Na_2O;\ 0{,}2\ CaO;\ 0{,}1\ BaO;\ 0{,}6\ PbO)\ 0{,}3\ Al_2O_3 + 2{,}4\ SiO_2 \cdot 0{,}6\ B_2O_3$$

eine Mischung von 38,2 Tl. Borax, 20 Tl. Marmor, 19,7 Tl. Witherit, 138 Tl. Mennige, 51,8 Tl. Zettlitzer Kaolin, 108 Tl. Sand und 50 Tl. Borsäurehydrat, wobei 365,3 Tl. dieses Fritte beim Mahlen noch einem Zusatz von 25,9 Tl. Zettlitzer Kaolin erhielten. **(Tonind.-Ztg. 1892, 153.)** Über farbige derartige Glasuren siehe **[565 ff.]**. —

Zur Erzeugung relativ säurefester Bleiglasuren kommt es nach **W. Pukall** weniger auf ihre chemische Zusammensetzung an, als vielmehr auf zweckmäßige Brennapparate, lange Brenndauer, Vermeidung sehr dünnflüssiger Glasuren und allzustarken Glasurauftrages, wie auch übermäßig starke Reduktionsperioden, mangelnder Schutz der der Feuereinströmung nahe befindlichen Gefäße vor dem direkten Aufprall der Feuergase und schnelle Abkühlung in reduzierenden Gasen die Säurefestigkeit der Glasuren stark herabsetzen. **(Tonind.-Ztg. 35, 1317.)**

Völlig säurefest können Bleiglasuren niemals sein, da sich bei dem zeitweise nicht vermeidbaren reduzierenden Brennen, wie es z. B. beim Auffeuern eintreten muß, metallisches Blei lokal anhäuft, das dann oxydiert wird und in Form der Bleioxyd- oder basischen Silicatklümpchen von 4 proz. Essigsäure gelöst wird. **(W. Pukall, Sprechsaal 1911, 391, 407 u. 425.)**

Auch eine völlig unschädliche Bleiglasur für Töpfergeschirre gab an erwärmten Essig Spuren von Blei ab. Sie wird nach **Württemb. Gew.-Bl. 1881, 238** hergestellt durch nasses Vermahlen von 60 Tl. Bleiglätte oder 30 Tl. Bleiglätte und 30 Tl. Mennige, 10 Tl. weißbrennendem, quarzhaltigem Ton und 12 Tl. weißbrennendem Quarzsand. Nach einigen Tagen gießt man das Wasser ab, bestreicht die Tongefäße mit der Paste und brennt 4—5 Stunden bei 1100—1200°, so daß sich das Bleioxyd zum Teil verflüchtigt, zum Teil aber mit der Kieselsäure ein Bleiglas bildet.

Auch Kochsalz löst übrigens aus bleihaltigen Glasuren oder Legierungen (mit Zinn), auch wenn nur 2% Blei vorhanden sind, dieses giftige Metall heraus. **(Dingl. Journ. 172, 155.)**

Die bleifreien Glasuren sind zwar unschädlich bei der Herstellung und im Gebrauch, sie sind nicht teurer als Bleiglasuren desselben Feuergrades, neigen weniger zur Haarrissebildung, gestatten die Einführung von Massen mit niedrigem Feuergrad und bringen Vorteile in einem Betrieb, der vorher Bleiglasuren mit höherem Feuergrad erzeugte. Dagegen ist ihre Anwendung insofern nachteilig, als sie für weiße Masse keine besondere Bedeutung besitzen, farbige Massen und farbige Glasuren bis zum Blindwerden decken können, und daß ihre Anwendung Ofenänderungen nötig macht, die nicht in allen Werken bewirkt werden können.

Die bleifreien Glasuren sind ferner nach einem Referat in **Sprechsaal 1912, 147** empfindlicher gegen Temperaturschwankungen, als die bleihaltigen Glasuren und müssen bei einer höheren Temperatur eingebrannt werden, als sie in den Steingut-Glattbrandöfen erreicht wird. Sie haben außerdem die Neigung, milchig trübe und opak zu werden, doch läßt sich eine solche bleifreie Glasur durch Zusatz von mehr Kaolin (nicht Borax) durchsichtig machen. Das Bleioxyd läßt sich, was seine Wirkung auf den Glanz und das Lichtbrechungsvermögen der Glasuren betrifft, zwar durch Bariumoxyd ersetzen, doch wirken solche bariumoxydreiche Glasuren zerstörend auf die Unterglasur und auf die Aufglasurfarben ein. Als beste bleifreie Glasur kommt ein Gemenge von 95 Tl. Borax, 31 Tl. Borsäure, 50 Tl. Bariumcarbonat, 25 Tl. Kreide, 35 Tl. Pottasche und 135 Tl. Flint in Betracht; 55 Tl. der so erhaltenen Fritte erhalten als Mühlversatz 5 Tl. Kaolin, 15 Tl. Zinkoxyd, 10 Tl. Feldspat, 7,5 Tl. Flint, 2,5 Tl. Kreide. Diese Glasur ist leicht schmelzbar, blasenfrei und in dicken Schichten haltbar, besonders wenn man sie in Kapseln brennt, die mit bleihaltiger Abfallglasur überzogen sind.

Alles in allem empfiehlt sich demnach die zwangsweise Einführung bleifreier Glasuren nicht, da zu erwarten ist, daß es weiterer Arbeit auf dem Gebiete gelingen wird, sie in leidlich tauglichem Zustande herzustellen. **(K. Steinbrecht, Keram. Rundsch. 1911, 243, 255 u. 267.)**

562. Beispiele zur Herstellung blei-(borsäure-)freier Glasuren (Steingut).

Das Wasserglas **([474], Dingl. Journ. 184, 375** und **Polyt. Notizbl. 1869, Nr. 19 u. 21)** würde sich als primitivstes Flußmittel zur Herstellung bleifreier Rotglasuren für die bei SK 08—010 garbrennenden gewöhnlichen Irdenwaren sehr gut eignen und gibt auch in der Tat ähnliche Resul-

tate wie bleifreie Frittenglasuren, doch steht seiner Verwendung für diesen Zweck im Wege, daß das mit Wasser angemachte Glasurgemisch unter dem Einfluß der Luftkohlensäure Kieselsäuregallerte abscheidet. Man kann dieser Zersetzung des Wasserglases durch Zusatz von kohlensaurem Kalk zum Teil vorbeugen, doch darf der Kalkzusatz eine gewisse Höhe nicht überschreiten, da sonst die Schmelzbarkeit der Glasur ungünstig beeinflußt wird. Bei richtiger Arbeit und Einbrennen der Wasserglasglasur, ähnlich wie es bei bleifreien Frittenglasuren geschieht, im schwach reduzierenden Feuer, erhält man einen Spiegel, wie ihn auch die Bleiglasuren geben. **(Berge, Sprechsaal 49, 2, 9** u. **17.)**

Als Ersatz der Bleiglasur für Töpferwaren verwandte schon Leibl in Polyt. Notizbl. 1857, 543 ein zur Trockne eingedampftes Gemenge von 100 Tl. sirupösem Wasserglas und Kalkmilch aus 5—6 Tl. Kalk. Man taucht die zu glasierenden Gefäße in Wasserglaslösung, übersiebt sie dann mit der gemahlenen Glasurmasse, läßt trocknen, taucht abermals in Wasserglaslösung und brennt die Geschirre bei gewöhnlichem Bleiglasurbrand. Statt der wie geschildert erhaltenen Glasurmasse kann man auch ein leichtflüssiges Glas, bestehend z. B. aus 100 Tl. Quarzpulver, 80 Tl. Pottasche, 10 Tl. Kalisalpeter und 20 Tl. gelöschtem Kalk aufstreuen.

Eine bleifreie Glasur für Töpfergeschirre, die von vegetabilischen sowohl wie von mineralischen Säuren nicht angegriffen wird, erhält man aus 100 Tl. Quarzpulver (oder feinem weißem Sand), 80 Tl. gereinigter Pottasche, 10 Tl. Salpeter und 20 Tl. gelöschtem Kalk. Das so erhaltene leichtflüssige Glas wird gepulvert, mit Wasserglaslösung angerieben auf die Geschirre aufgetragen und eingebrannt. **(Dingl. Journ. 143, 319.)**

Wenn es auf rein weiße Farbe der Laufglasuren nicht ankommt, kann man der Grundglasur Bimssand und Ton, ferner auch an Stelle des Grünsteins Basalt oder auch Toneisenstein einführen, und vermag mit rotem Ton buntscheckige und mit Magneteisenerz wirkungsvolle Glasuren mit matter Oberfläche zu erzeugen. Für SK 4 befördern Trachyt und Bimssand in kurzem Feuer Glanz und Klarheit der Rohglasuren, wobei ein Verhältnis von 0,4 Äquivalenten Tonerde mit dem 8,7 fachen Betrag an Kieselsäure das günstigste Verhältnis für den Versatz darstellt. **(W. Scheffler, Sprechsaal 1906, 257.)**

In **D. Ind.-Ztg. 1868, 78** bringt **G. Holzschuher** eine Anzahl von Glasurvorschriften für Salbenbüchsen, Steingut, feuerfesten Ton, Drainröhren, Abdampfschalen, Retorten usw. mit Verwendung von Basalt als Grundmasse. Die Vorschriften sind sämtlich in großem Maßstab erprobt und liefern Glasuren, die haarrißfrei sind und allen Anforderungen genügen. Eine solche leichtflüssige Glasur für Salbenbüchsen besteht z. B. aus 150 g Basaltpulver, 90 g Pottasche und 12 g Salpeter, eine Masse für Dachziegel aus 150 g Basalt, 30 g Kali, 45 g Soda usw. Vgl. **Kayser, Pharm. Zentrh. 1876, 142.**

Eine billige Deckglasur für Steinzeug wird nach **R. T. Stull, Sprechsaal 1910, 199** für SK 7 erhalten aus 167,1 Tl. Kalifeldspat, 20,0 Tl. Kreide, 51,6 Tl. Tennessee Ball Clay, 42,0 Tl. griechischem Magnesit und 128 Tl. Flint.

Zum Ersatz der Bleiglasuren versuchte **V. Tafner** mit Erfolg die Einführung von Fluorsalzen und erhielt so glänzende, gutfärbbare und bei SK 0,17—0,15 einbrennbare Glasuren, die den aus Blei enthaltenden an Säurefestigkeit nicht nachstanden. Zu beachten ist, daß sich der Fluorgehalt je nach der Zusammensetzung des Scherbens, der Dauer und Temperatur des Brennprozesses in ein und demselben Brande ändert. Noch bessere Resultate ergaben Metalloxyde, die den Schmelzpunkt der Glasur sehr stark herabsetzen, ohne ihre Säurefestigkeit nachteilig zu beeinflussen. Unter den Mineralen fand sich kein Stoff, der die Bleiglasur an leichter Einbrennbarkeit und Säurefestigkeit erreicht hätte. **(Sprechsaal 45, 239.)**

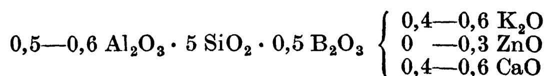
Nach **C. Tostmann, Sprechsaal 1895, 220** läßt sich das Bleioxyd in keramischen Glasuren durch äquivalente Mengen von reinem, kohlensaurem Strontium ersetzen, wie es von den für die Zuckerindustrie arbeitenden Strontianfabriken geliefert wird. Die Strontianglasuren sind leichtflüssiger als die Baritglasuren, auch entwickeln sich unter ihnen die Farben ebensogut wie unter den Baritglasuren, ohne daß ihr Abblättern je beobachtet wurde.

Nach **Dachauer, Polyt. Notizbl. 1869, 289** u. **322** empfiehlt es sich, zur Herstellung bleifreier Glasuren Boronatrocalcit und Feldspat zu verwenden.

Eine bleifreie Glasur für ein Elfenbein-Steingut: 35 Tl. Lothainer Ton, 30 Tl. Kaolin von Halle, 30 Tl. Quarz, 5 Tl. Feldspat, Rohbrand Segerkegel 5—6 erhält man aus der Fritte: 32 kg Glätte, 24 kg Hohenbockaer Sand, 18 kg Feldspat, 8 kg Kreide, 18 kg Borax kryst. Mühlenversatz: 80 kg Fritte, 12 kg Glätte, 8 kg Feldspat. Glasurbrand Segerkegel 04—01. **(Keram. Rundsch. 1910, 237.)**

Eine ausführliche Abhandlung über Steingut-Frittenglasuren mit Mühlenversatz, die sich auch für feine Irdenware eignen, von **A. Berge** findet sich als Bericht aus der keramischen Fachschule zu Bunzlau in **Sprechsaal 1914, 97.**

Eine besonders geeignete, gefrittete, bleifreie Glasur für technisches, bei 1230° gebranntes Steingut entspricht der Zusammensetzung



$$0{,}5\text{—}0{,}6\ Al_2O_3 \cdot 5\ SiO_2 \cdot 0{,}5\ B_2O_3 \begin{cases} 0{,}4\text{—}0{,}6\ K_2O \\ 0\ \ \text{—}0{,}3\ ZnO \\ 0{,}4\text{—}0{,}6\ CaO \end{cases}$$

wobei bei Ersatz des Kalis durch Natron in noch weiteren Grenzen brauchbare, nicht leicht rissig werdende Glasuren entstehen, die jedoch bei einem Überschuß von Alkali oder Borsäure zur

Opaleszenz neigen. **(C. W. Parmelee und G. A. Williams,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 378.)**

Gute Resultate gibt die durch besonderen Glanz ausgezeichnete, für SK 09 ausgearbeitete bleifreie Glasur von der Zusammensetzung 0,05 BaO, 0,25 CaO, 0,25 MgO, 0,225 K_2O, 0,225 Na_2O für 0,55 Al_2O_3 + 3,28 SiO_2 + 1,14 B_2O_3, doch entglast auch diese Glasur bei offenem Feuer, z. B. bei ihrer Verwendung in der Kachelfabrikation. **(H. Eisenlohr, Sprechsaal 1910, 151.)**

Eine durch mehr wie 20 Jahre erprobte Vorschrift für eine bleifreie, nicht abspringende Glasur für Tonwaren veröffentlichte J. Richard in Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 78 : 100 Soda, 80 Borsäure, 12½ Kaolin, je 25 kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk, 75 Feldspat, 28 Quarz, 15 Flußspat und so viel Braunstein als zur Erzielung der gewünschten Färbung nötig ist, werden geschmolzen, worauf man 460 Tl. dieses gefritteten Gemenges mit 110 Tl. Kaolin und 52 Tl. Feldspat vermahlte.

Über borsäurefreie Steingutglasuren mit besonderer Berücksichtigung des Steingutspates der Gold- und Silberscheideanstalt (Frankfurt a. M.) berichtet **E. Berdel** in **Sprechsaal 49, 346 u. 353.**

Über eine Steingutglasur ohne Blei und ohne Borsäure mit Verwendung von Barit und Zinkoxyd siehe **Berdel, Keram. Rundsch. 1917, 88.**

Über blei-, zink- und bariumfreie Töpferglasuren siehe **W. Rudolph, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 703.**

Eine bleifreie Glasur, die auf Fayencewaren ebenso angewendet werden kann wie die Bleiglasur, erhält man durch Fritten eines Gemenges von 15 kg Borsäure, 5 kg Kalkspat (Kreide), 5 kg Ton und 1 kg Holzkohle. **(Cosmos 1859, 256.)**

In einer Versuchsreihe über Barit-Steingutglasur stellte **H. Fritz** fest, daß Mischungen von Barit und Quarz ebensowenig wie solche unter Zusatz von Tonerde oder Feldspat bei SK 4a—6a schmelzen, daß man aber wohl bei Zusatz von Zink und einem Mindestgehalt von 0,6 BaO und einer Säurungsstufe von nicht unter 0,1 $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ blanke hellblaue Gläser erhalten kann, die Steingutglasur so weiß tönen, daß der Zusatz von Kobalt als Entfärbungsmittel entbehrlich werden könnte. **(Sprechsaal 1918, 51.)**

Eine bleifreie Krystallglasur für Steingut setzt sich nach C. Tittel, Sprechsaal 1903, 151 zusammen aus (Tl.) 23,46 calcinierter Pottasche, 8,00 Kalkspat, 27,58 Bariumcarbonat, 191,00 krystallisiertem Borax, 135,27 Zinkoxyd, 66,72 Feldspat und 246,00 Sand von Hohenbocka. Die Masse besteht aus 556 Tl. Rörstrandfeldspat, 1050 Löthainer Ton, 750 Zettlitzer Kaolin und 760 Sand von Hohenbocka; für den Guß setzt man 100 kg der trockenen Masse, 200 kg Ammoniaksoda und 501 Wasser zu. Für Krystallglasuren verglüht man die Steingutgefäße zunächst bei SK 08, bestreicht ev. mit den bekannten Farblösungen in Glycerin, glüht abermals schwach und glasiert bei SK 2.

Die bleifreie, sog. Richtersche Frittenglasur für Töpfergeschirr **wird nach Sprechsaal 1903, 454 hergestellt aus 11 Kaolin, 5 Feldspat und 48 Tl. einer Fritte, die aus 100 Soda, 90 Borsäure, 12,5** Kaolin, 40 Kalkspat, 75 Feldspat und 28 Quarz gewonnen wird.

Als Glasurmasse für Töpferwaren wird in **D. Ind.-Ztg. 1870, 432** vorgeschlagen **ein Gemenge von je 75 Borsäure, Krystallsoda und gemahlenem Feldspat, 60 Pottasche, 30 Feuersteinpulver und 25 Porzellanerde anzuwenden. 450 Tl. dieses verschmolzenen Gemenges werden mit 150 Feldspat, 45 Porzellanerde und je 20 Feuerstein, Pottasche und Zinnoxyd gemischt und mit Wasser zu einem feinen Pulver vermahlen.**

Eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung bleifreier Glasuren für Steingut findet sich schließlich in Sprechsaal 1896, 157.

563. Bleihaltige und bleifreie Kachel- und Plattenglasuren. Frost- und Rißschäden.

Das Glasieren der Wandplatten beschreibt **M. Böhme** in **Keram. Rundsch. 24, 275.**

Über Glasurfehler bei Wandplatten und Mischungen für Kapseln, die zu ihrer Herstellung dienen, siehe **Baumat.-Markt 11, 806** bzw. **K. Jacob, Tonind.-Ztg. 36, 1285.**

Über ein Verfahren der automatischen Herstellung glasierter Tonplatten siehe **D. R. P. 288 434.**

Bei der Schmelzkachelherstellung kann man den Salpeter nicht wie bei der Eisenemaillierung entbehren, da der zur Trübung benützte, unvollkommen oxydierte Äscher eines energischen Oxydationsmittels bedarf. Vielleicht könnten nach **C. Tostmann** Versuche zum Ziel führen, die den teilweisen Ersatz des Äschers durch Mennige und Zinkoxyd zum Gegenstand haben. **(Keram. Rundsch. 23, 30** bzw. **47.)**

Die meisten der früher verwendeten Kachelglasurvorschriften, namentlich zu den weißen Fayence- und Porzellanöfen, die sich durch rein weiße Farbe und Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel auszeichneten, stammten aus der alten Berliner Fabrik von Feilner her. Die Zusammensetzung einer solchen, von Haarrissen freien, rein weißen alten Feilnerschen Glasurmasse war nach **Seger:** 41,48 Tl. Kieselsäure, 23,84 Tl. Zinnoxyd, 4,37 Tl. Tonerde, 0,29 Tl. Eisenoxyd, 23,73 Tl. Bleioxyd, 0,66 Tl. Kalkerde, 1,94 Tl. Kali und 3,93 Tl. Natron; sie konnte durch Verarbeitung einer Fritte aus 32 Tl. Quarz, 15 Tl. Biskuitscherben, 11 Tl. 90proz. calcinierte Soda und 47 Tl. Äscher, bestehend aus je 18 Tl. Blei und Zinn, erfolgreich nachgeahmt werden. Vgl. **Segers** ausführliche Angaben in **D. Töpferztg. 1873, Nr. 8.**

Über weiße Glasur für Tonwaren und Ofenkacheln, siehe **Polyt. Notizbl. 1869, Nr. 7** und **Dingl. Journ. 192, 511.**

Eine weiße Glasurmasse für Ofenkacheln erhält man durch anhaltendes, schwaches Glühen von 10 Tl. Blei mit 4—5 Tl. Zinn bei Luftzutritt und Zusatz von gepulvertem, gewöhnlichem weißem Glase zu der geglühten Masse. (**D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 41.**)

Eine reinweiße Kachelglasurmasse erhält man aus 100 Tl. des aus 100 Tl. Blei und 50 Tl. Zinn erhaltbaren Oxydgemenges, 100 Tl. Sand, etwa 16 Tl. calcinierter Soda, 6 Tl. Kochsalz, 15 Tl. Mennige durch Schmelzen und Naßmahlen. Die Verwendung reinster, namentlich völlig eisenfreier Stoffe ist Bedingung. (**Polyt. Zentrh. 1858, 468.**)

Eine besonders haltbare Glasur für Ziegelsteine setzt sich nach **Techn. Rundsch. 1908, 895** zusammen aus je 33 Tl. Sand und Zinnoxyd, je 4 Tl. Soda und Borax, 6 Tl. Salpeter und 20 Tl. Mennige.

Antimonverbindungen färben auch stark bleihaltige Glasuren bei Gegenwart von Calcium opak blendend weiß. (**O. Völkel, Keram. Rundsch. 21, 491.** Vgl. [162].)

Nach **H. Seger** und **E. Cramer, Tonind.-Ztg. 1898, 1225** werden Bleiglasuren z. B. bestehend aus 225 Bleiglätte und 90—120 Sand durch Zusatz von 65 Zettlitzer Kaolin wesentlich wetterbeständiger. Außerdem bewirkt der Tonerdezusatz eine Erhöhung der Leichtflüssigkeit und Durchsichtigkeit der Glasuren.

Über die Herstellung emaillierter Ziegel mittels einer aus Porzellanerde, Feuerstein, Feldspat, Gips, Borax und Zinkoxyd in bestimmten Mengen gesinterten, gemahlenen und engobierten Emailmasse, siehe **Industrieblätter 1877, Nr. 9.**

Nach **Sprechsaal 1911, 418** wird eine völlig bleifreie, opake Rohglasur für Wandplatten (SK 08—06) hergestellt durch Fritten von 105 Tl. Feldspat, 40 Tl. Kaolin, 200 Tl. Borax und 25 Tl. Zinkoxyd unter nachträglichem Zusatz von 10% Kaolin. Diese Glasur muß, da sie nicht haarrissefrei auf dem Scherben haftet, abgestimmt werden.

Zur Herstellung einer leichtflüssigen, bleifreien, weißdeckenden Glasur für Platten und ordinäres Steingut stellt man zunächst eine borsäurereiche Fritte aus 13 Tl. Feldspat, 23 Tl. Borax und 6 Tl. Kaolin her und vermahlt diese mit 10% Kaolin und 5—10% Zinnoxyd. Für einen Glasurbrand bei SK 010—08 werden z. B. 17 Feldspat, 25 Sand 30 Borax, 8 Marmor und 20 Borsäure geschmolzen. Weitere 3 Vorschriften im Original. (Vgl. **Sprechsaal 1911, 858 u. 754.**)

Eine bleifreie, gut fließende Angußglasur für Kacheln erhält man nach **Lindhorst, Tonind.-Ztg. 1879, 282** aus einer Fritte von 50 Sennewitzer Erde, 55 Feldspat, 20 Kreide, 5 Magnesit, 15 Soda und 25 Sand. Das klare, geschmolzene Glas wird gemahlen und dünn engobiert.

Beim Ersatz des Bleioxydes in Ofenkachelglasurmassen durch Alkali, Erdalkali oder Zinkoxyd verschwindet die Gelbfärbung der Kacheln und man ist bei entsprechender Verringerung des Bleioxydgehaltes und durch Zusatz von Borsäure in der Lage nach den von **G. Heinstein** in **Sprechsaal 53, 31 u. 44** gemachten Angaben rein weiße transparente Ofenglasuren zu erhalten. Die Glasur wird um so spiegelnder je schneller das Brennen erfolgt; bei stark alkalischen Glasuren wirkt häufig ein Zusatz von geringen Mengen geschlämmtem Kaolin verbessernd auf das Aussehen der glasierten Platten. (**Tonind.-Ztg. 1917, 468.**)

Über die Zerstörung glasierter Mauersteine durch Frost siehe die Ausführungen von **H. Seger** in **Tonind.-Ztg. 1886, 333.** Die infolge des Frostes zuweilen stattfindende Glasurabsplitterung an Dachziegeln tritt dann ein, wenn die Materialien bei der betreffenden Brenntemperatur noch nicht ganz wetterbeständige Produkte liefern. Schwefelsaure Bleioxydausschläge auf glasierten Dachfalzziegeln können durch Brennen bei schwächerem Zug beseitigt werden. Glasierte Verblenderplatten, die Blasen werfen, sind aus einem Material erzeugt, das zu langsam erhitzt wurde, auch kann man vorbeugen, wenn man die Fritte mit Soda wäscht. Bläschen auf zinnglasierten Platten kann man vermeiden, wenn man oxydierend und nicht über SK 08 brennt. Weitere Ursachen von Fabrikationsfehlern, irisierenden Glasuren an Steingutfliesen, Entglasungserscheinungen, Fleckenbildung, Zusammenrollen und Rissigwerden der Glasuren und die zu treffenden vorbeugenden Maßnahmen erörtert **Störmer** in **Sprechsaal 1907, 251, 268.**

Nach **D. R. P. 242 472** verhindert man das Reißen der Glasurschicht poröser Tonplatten an Wandbekleidungen, wenn man die Platten auf der Rückseite mit einer undurchlässigen Schicht (Glasur- oder Spirituslack) überzieht und sie mit einem wasserundurchlässigen Gemisch von Leinöl, Sikkativ, Terpentin, Kreide und Bleiweiß auf die mit Mörtelputz versehene und nach dem Trocknen mit gekochtem Leinöl imprägnierte Wandfläche aufklebt. Nach **Zusatz 250 678** werden die glasierten, porösen, tönernen Wandbekleidungsschichten, um das Reißen der Glasurschicht zu verhüten, nicht nur auf der Rückseite mit Spirituslack überstrichen, sondern im ganzen mit Leinöl oder Spirituslack getränkt, um so den Zutritt von Luft und Wasser zu verhindern.

Über aus Rutil, Zinkoxyd, Molybdän-, Wolfram- oder Vanadinsäure hergestellte Ofenkachel-Krystallglasuren siehe **Fr. Zirner, Keram. Rundsch. 27, 211.**

564. Terrakotta-, Terrasigilataglasuren. Gedämpfte und schwarze, graue, braune Tonwaren.

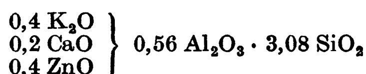
In Terrakottaglasuren kann man RO in weiten Grenzen abändern, wenn man die richtigen Verhältnisse von Kieselsäure und Tonerde beibehält und bei bestimmter Temperatur ein brennt. Mit wenig Tonerde und viel Kieselsäure entstehen glänzende Glasuren, die bei Steigerung des Tonerdegehaltes wellig und rauh werden; wenig Tonerde und wenig Kieselsäure erzeugen Risse und feine Löcher, viel Tonerde und wenig Kieselsäure ergeben überhaupt keine brauchbaren

Glasuren. Eine Anzahl geeigneter Mischungen für glänzende und matte Glasuren bringt **R. B. Keeler** in **J. Soc. Chem. Ind. 1917, 716.**

Zur Erzeugung farbiger Tonwaren mit samtartigem Glanz werden die rohen, ungebrannten oder halbgebrannten Stücke nach **D. R. P. 206 395** mit einer aus Tonschlamm bestehenden, gefärbten Engobe versehen, dann getrocknet, poliert und gebrannt. Man läßt die Waren nach dem Überziehen ganz oder teilweise trocknen, um den Beguß polieren zu können, und erhält dann Gefäße, die an Schönheit den römischen Terrakotten gleichen.

Über Herstellung der **bronzeartigen Glasuren auf Terrakottawaren auf kaltem Wege oder mit Hilfe von leicht flüssigen Muffelglasuren zur Erzielung der Produkte von Art des „Graniton"** berichtet **R. Grünig in Keram. Rundsch. 88, 488.** Die Gegenstände werden z. B. nach einer erprobten Vorschrift mit einer Glasur überzogen, die aus einem vermahlenen Gemenge von 100 g einer Fritte (13,8 Pottasche, 10,3 Tonerde, 120 Quarz, 198 Mennige) mit 10 g Rutil, 5 g Kupferoxyd und 4 g Manganoxyd besteht und die bei Silberschmelzhitze in der Muffel eingebrannt wird.

Zur Herstellung von Terrakottaglasuren, die das den Graniten eigentümlich fleckige, flimmernde Aussehen zeigen, eignet sich am besten ein Zusatz von etwa 2,5% Eisenglanz. Um einer Terrakotta das Aussehen hellbraunen, kleinfleckigen Granits zu verleihen, werden einer glattgeflossenen Glasur von der Zusammensetzung



$$\left.\begin{array}{l}0{,}4\ K_2O\\0{,}2\ CaO\\0{,}4\ ZnO\end{array}\right\}\ 0{,}56\ Al_2O_3 \cdot 3{,}08\ SiO_2$$

2,5% Maurilit von New Jersey zugesetzt. Weitere Vorschriften in **Sprechsaal 1913, 434.**

Zur Nachahmung des antiken Terra sigillata-Tones auf Tonwaren brennt man eine Überzugsmasse aus eisenhaltigem, fettem, leicht sinterndem Tonmaterial in Mischung mit einem kieselsäure- und alkalireichen, dagegen tonerdearmen Bimsstein unter evtl. Zusatz von Alkalien ein. Der erhaltene mattglänzende, rötliche Überzug, der durch Einbrennen bei etwa 1000° hergestellt ist, haftet fest und besitzt den eigenartigen samtweichen Glanz der antiken Vorbilder. Man taucht die lufttrockenen oder leicht verschrühten Gegenstände in ein Gemisch von eisenhaltigem, fettem, rotbrennendem, frühsinterndem Tonmaterial (Rötel aus Klüften und Nestern im Rotsandstein) mit Bimssteinmehl mit oder ohne Zusatz von Pottasche- oder anderen Alkalisalzlösungen. **(D. R. P. 261 500.)**

Der Prozeß des Graudämpfens von Tonwaren beruht auf der teilweisen Reduktion des Eisenoxydes zu Eisenoxydul und sogar zu metallischem Eisen, so daß das Rot der Ziegel in Grau bis Schwarz übergeht. Bei dieser Art der Tonwarenfärbung verwendet man Kohlenwasserstoffe oder auch Leuchtgas als Reduktionsmittel, wodurch gleichzeitig Kohlenteilchen zur Abscheidung gelangen, die den dunklen Ton der Ziegel verstärken.

Das Dämpfen der Tonwaren im Leuchtgas- bzw. Generatorgasstrom ist in **D. R. P. 16 781** und **19 791** beschrieben.

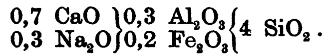
Nach **A. Pohl, Tonind.-Ztg. 1902, 41** bläst man, um Dachziegel blau zu dämpfen, kohlenstoffreiche Öle in den Brennraum. Der ausgeschiedene Kohlenstoff setzt sich zunächst als solcher auf den Platten ab und wird dann koksartig und silberglänzend. Bedingung ist eine besonders starke Hitze des Ofens vor dem Dämpföleinlaß und völliger Luftabschluß des Ofens, da sonst der Kohlenstoff verbrennt.

Die Herstellung glasierter, bemooster, blaubrauner Verblender, sowie jene silbergrauer Ziegel beschreiben **M. Adams, F. Mettich, F. Rohde** und **W. Krucht** in **Tonind.-Ztg. 40, 53; 39, 787** und **804;** ferner **40, 18.**

Zur Herstellung schwarzer Töpferwaren brennt man die Tongegenstände in eisernen Behältern bei Gegenwart von organischen Stoffen, z. B. Farrenkraut oder Wurzeln von Ginster, wobei Teere entstehen, die sich in der Masse des gebrannten Tones, sein Inneres schwarz färbend, ablagern. Außerdem entsteht auf der Oberfläche der Gegenstände eine Graphitschicht, die in schwieriger Arbeit entfernt werden muß, wodurch der Wert derartiger Erzeugnisse, z. B. der schwedischen Fabrik von Rörstrand, sich wesentlich erhöht. Nach Versuchen von **H. Le Chatelier** kann man ähnliche tiefe Schwarzfärbungen auch erhalten, wenn man eisenhaltige Tone in einer Acetylenatmosphäre während einiger Minuten bis zu höchstens einer halben Stunde auf genau 430—450° erhitzt. Unter gewissen Vorsichtsmaßregeln erhält man dann durch höheres Brennen des so mit braunen Kohlenwasserstoffen durchsetzten Formlings bei Gegenwart genügender Mengen reduzierender Stoffe, also z. B. eingebettet in Holzkohle, tiefschwarze Färbungen, die den alten Erzeugnissen von Wedgwood aus dem 18. Jahrhundert gleichen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 518.)**

Die schieferschwarzen Glasuren auf leicht schmelzbaren Tonen bestehen nach **Seger und Mäckler, Tonind.-Ztg. 1893, 1118** aus Eisenoxydulsilicat und werden durch Bestreichen der Tone mit Eisenocker erzeugt. Die Glasur aus 1 Äqu. Eisenoxydul und 2 Äqu. Kieselsäure schmilzt bei etwa 1200°; man kann die Leichtflüssigkeit der Glasuren noch erhöhen, wenn man der Masse Alkalien, und zwar am besten in der Form gemahlenen Glases zusetzt. Man erhält z. B. aus gemahlenem Glas mit Ocker und Braunstein niedrig schmelzende Flüsse, die zwar nicht schiefergrau sind, den reinen Eisenoxydulglasuren aber durch ihre tief- oder braunschwarze Färbung sehr nahe kommen.

Eine sehr leichtflüssige schwarzbraune Dachsteinglasur hat nach **E. Cramer, Tonind.-Ztg. 1891, 693** die Zusammensetzung 58,80 Kieselsäure, 8,15 Tonerde, 7,98 Eisenoxyd, 9,36 Kalk, 6,30 Alkalien und 8,39 Glühverlust, entsprechend der Glasurformel:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}7\ CaO \\ 0{,}3\ Na_2O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 0{,}3\ Al_2O_3 \\ 0{,}2\ Fe_2O_3 \end{matrix} \Big\{ 4\ SiO_2 .$$

Nach **Franchet, Sprechsaal 1911, 593** besteht der schwarze Überzug der griechischen Gefäße aus einem Glasfluß, der annähernd 55 Tl. Quarzsand, 45 Tl. Soda und 100 Tl. Magnetit enthält. Im oxydierenden Feuer resultiert ein undurchsichtiger, schwarzer Überzug mit grünlichem oder bläulichem Schimmer. Durch Ersatz von 10% der Kieselsäure gegen die äquivalente Menge Kreide gelangt man ebenfalls zu dem schwarzen Email, nicht aber durch Ersatz des Magnetits gegen künstliches Eisenoxyduloxyd. **Verneuil** geht vom metallischen Eisen aus, um den schwarzen Überzug der griechischen Gefäße nachzuahmen und glaubt, daß die Alten das feinverteilte Eisen durch Reduktion mit Kohle und unreiner Soda erhielten. Tatsächlich kann man die bekannte, glänzend schwarze, undurchsichtige Glasur mit grünen Reflexen durch Einbrennen eines Gemenges von Eisenfeilspänen und Soda auf einem Tonmergelgefäß in oxydierendem Feuer täuschend imitieren. (**Keram. Rundsch. 1911, 162.**)

Über die Zusammensetzung und direkte Verwendbarkeit vulkanischer Eifelsande zu Topfgeschirrglasuren, bei denen die Eisenfärbung nichts schadet, und über die Eigenschaften dieses Sandes, der bei 1200° zu einem schwarzbraunen Glas zusammenschmilzt, berichtet **L. Rösler** in **Sprechsaal 1889, 685.**

Eine braune Glasur für Tonröhren wird nach **Sprechsaal 1912, 333** hergestellt aus 210 Tl. Glätte, 45 Tl. Sand, 21 Tl. Ton und 13,5 Tl. Braunstein; eine dunkelbraune Glasur liefert der Versatz aus 109,5 Tl. Glätte, 10,5 Tl. Ton, 30 Tl. Sand, 22,5 Tl. Braunstein und 20 Tl. chromsaurem Blei.

Über das Glasieren von Steinzeugrohren siehe auch **W. Büge, Keram. Rundsch. 24, 127.**

565. Farbige keramische Glasuren. Literatur und Allgemeines.

Hainbach, R., Technik der Dekorierung keramischer Waren. Wien 1907. — Swoboda, C. B., Die Farben zur Dekoration von Steingut, Fayence und Majolika. Wien 1891. — Kypke, M., Handbuch der Porzellanmalerei (ein heute noch wertvolles Buch mit zahlreichen erprobten Vorschriften von A. Brongniart, dem verdienstvollen Direktor der Sèvres-Manufaktur). Berlin 1861.

Eine Arbeit über Steingutfabrikation mit zahlreichen Vorschriften auch für farbige Glasuren findet sich in **Sprechsaal 1896, 689 u. 969.**

Über keramische Farben siehe die Artikelserie in **Sprechsaal 1911, 681, 693, 709 u. 725.**

Über das japanische Porzellan und seine Dekoration siehe **H. Seger** in **Tonind.-Ztg. 1891, 769.**

Auf die umfassende Arbeit von **H. Seger** über Glasuren, Emaillen, Angüsse u. dgl. ebenso über Dekoration von ungebrannten Scherben durch Malerei, Radierungen im lufttrockenen Scherben (Dekoration des Doulton-Steinzeuges), über die verschiedenartige Malerei auf gebrannten Scherben mit durchscheinenden, weißen und farbigen Pasten oder Glasuren (**Tonind.-Ztg. 1884, 52 bis 242**) sei hier besonders verwiesen.

Man unterscheidet zwei Arten keramischer Farben; die Schmelz- und die Unterglasurfarben

Die Muffel-, Email- oder Schmelzfarben, das sind gefärbte Bleigläser, in denen die Metalloxyde suspendiert sind, besitzen, da diese mit den Glasurbestandteilen nicht zur Umsetzung gelangen, schon den Farbton, den nachträglich die auf die Scharffeuerglasur aufgebrannte Malerei zeigt. Zu ihrer Herstellung verschmilzt man das Metalloxyd mit dem etwa aus 3 Tl. Mennige, 1 Tl. Quarz und 0,5 Tl. Borax bestehenden Fluß, mahlt das erhaltene Glas und teigt das Mehl zur Bereitung der Malfarbe mit dickem Terpentinöl an. Die mit diesen Farben auf der Glasur hergestellten Malereien sitzen reliefartig auf und sind dementsprechend weit weniger haltbar als die Unterglasur- und Aufglasurscharffeuerfarben. Die Emailfarben brennt man in mit Schauloch versehenen, mit Holz oder Gas geheizten Muffeln bei Rotglut unter Vermeidung jeder Reduktionswirkung ein und stellt den Brand ab, wenn die Glasflüsse eben zu schmelzen beginnen. Diese Arbeit bedingt große Erfahrung, da zu hohe Temperatur zum Zusammenfließen der Farben, niedriger Hitzegrad zu matten, schlecht haftenden Farben führt.

Die Unterglasur- oder Scharffeuerfarben werden auf den gebrannten oder vorglasierten Scherben aufgetragen und zugleich mit der aufgelegten bzw. in die Glasur eingebrannt. Die Scharffeuerfarben geben naturgemäß nicht so lebhafte und intensive Töne wie die Muffelfarben, die ihrerseits wie erwähnt geringere Beständigkeit zeigen. Der Typus einer echten Scharffeuerfarbe, die sich auch beim Erhitzen und Erkalten in demselben Maße ausdehnen bzw. zusammenziehen und das reduzierende Feuer des Brandes aushalten muß, wie die Masse selbst, ist das Kobaltoxyd, das eine hell- bis dunkelblaue, mit Anwendung einiger Modifikationen auch dunkelgraue Farbe liefert. Außer diesem Oxyd kommen kaum mehr als die Oxyde des Antimons, Chroms, Mangans und Urans in Betracht.

Anders ist es jedoch mit den Scharffeuerfarben, die bei gewöhnlichem Porzellan (Segerporzellan) Verwendung finden. Dieses bedarf zum Garbrennen einer weitaus niedrigeren Temperatur als andere keramische Waren, so daß auch die Anforderungen, die man in diesem Falle an die entweder unter der Glasur oder zwischen zwei Glasuren aufzubringenden Scharffeuerfarben stellt, geringere sind. Die Metalloxyde für Scharffeuerfarben werden in Form wässeriger Lösungen der Metallsalze oder mit Glasurmasse gemischt oder als Tonerdelacke, z. B. Kobaltoxyd, auf Tonerde niedergeschlagen aufgemalt, bzw. zum Grundfärben des ganzen Stückes benutzt. Die Farben für Segerporzellan-Scharffeuer gelangen nicht in Form der reinen Oxyde zur Anwendung, sondern nur in Verbindung mit schwerlöslichen Basen und Flußmitteln. Vgl. **Farbe u. Lack 1912, 402.**

Die Scharffeuerunterglasurfarben bestehen, wenn es sich um pulverförmige Mischungen und nicht um Lösungen handelt, aus 2 Bestandteilen: dem Farbkörper und der kittenden Beimischung. Letztere besteht aus Feldspat oder Porzellanglasurmasse oder Porzellanscherben und wird dem Farbkörper in der Menge von 5—30% zugesetzt. Der Zusatz von Porzellanglasurmasse empfiehlt sich nur bei sehr strengflüssigen Farben und dann höchstens bis zu 10%, da er den Ton der Farben wesentlich heller macht und bei größerer Zugabe bewirkt, daß die Farben leicht laufen. Die Unterglasurfarblösungen werden lediglich durch Auflösen der Nitrate oder Chloride des betreffenden Metalles in möglichst konzentrierter Form in Glycerin hergestellt. (Sprechsaal 1912, 223.)

Eine Glasurmasse für das bei 1300° in 32 Stunden Kleinfeuer und 8 Stunden Großfeuer erbrannte Sèvresbiskuit **(Ch. Lauth und G. Dutailly, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 572) [529]** besteht aus 36,98 Tl. Sand, 38,44 Tl. Mennige, 8,76 Tl. Soda, 15,82 Tl. Salpeter und wird ohne Anwendung jedes Klebstoffes durch Besprengen oder Einblasen aufgebracht. Die Verfasser bringen in der Arbeit eine große Zahl von Vorschriften für gefärbte Glasuren, die man durch Mischen der betreffenden Metalloxyde mit der Kalkglasur herstellen kann, wenn man es nicht vorzieht, diese färbenden Oxyde in Gestalt von Fritten beizugeben. Es werden besprochen die einzelnen gelben, blauen, seladongrünen, violetten usw. Glasuren, im weiteren die Herstellung der Haarrißverzierungen, der ausgelaufenen Glasuren und der weiteren Verzierung der aufgebrachten Schmelzflüsse.

Die bei Scharffeuerporzellanwaren zuweilen beobachtete gelblich-bräunliche Innenfärbung der Stücke rührt nach **E. Berdel** von der Zersetzung des Terpentin- und Dicköles her, mit denen die Farbe aufgestrichen war. Die in der Hitze entstehenden teerartigen Stoffe diffundieren durch die Glasur und den Scherben bis zur Innenglasur, besonders dann, wenn Flußspat als Flußmittel verwendet wurde, der das Auftreten feiner Poren begünstigt. Zur Vermeidung der Erscheinung muß man möglichst kalkfreie Porzellanmassen beim zweiten Gutbrande möglichst hoch oxydierend brennen. **(Sprechsaal 45, 255.)**

Das Blasenwerfen der Unterglasurfarben kann vermieden werden, wenn man die Malereien auf nur gut- und festgebrannte Scherben aufträgt, die keine Luft mehr enthalten. Andererseits läßt sich das Abschwimmen der Farben verhindern, wenn der Scherben hinreichend porös und die Farbe feingemahlen ist, so daß sie, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Dextrin als Bindemittel, in die Poren eindringt. Vertiefungen und Höhlungen in der Glasurschicht rühren von der Berührung mit den Fingern her und lassen sich leicht vermeiden. Wenn sich schließlich keine oder zu wenig Glasur auf die Farben legt, so liegt die Ursache im Überschuß des Klebmittels, das der Farbschicht die Saugfähigkeit nimmt. Auch empfiehlt es sich, die Glasur aufzuspritzen und nicht mit dem Pinsel aufzutragen, um sie mechanisch in festeren Kontakt mit der Farbschicht zu bringen. **(Sprechsaal 1904, 1642.)**

Die leicht schmelzbaren, blei- oder borsäurehaltigen Steingutglasuren bestehen gewöhnlich aus Sand, Kaolin, Feldspat, Marmor, Baryt, Mennige, Borax oder Borsäure in wechselnden Mengen und werden entweder ungefärbt oder gefärbt und dann aus denselben Bestandteilen mit Flußmitteln und färbenden Metalloxyden gefrittet hergestellt. Man trägt sie auf den verschrühten, meist vor dem Glasieren mittels angefritteter Unterglasurfarben bemalten oder bedruckten Gegenstand auf und brennt im Garbrand ein. Für Ziergefäße mit leuchtenden Farben sind zurzeit nur Bleiglasuren anwendbar, für Gebrauchsgeschirre trachtet man, das gesundheitsschädliche Blei durch andere Stoffe zu ersetzen, vor allem durch die allerdings teuere Borsäure, oder man hebt die Löslichkeit mäßiger Bleimengen, die nach gesetzlichen Bestimmungen ein gewisses Maß in Lösung gehenden Metalles nicht überschreiten dürfen, dadurch auf, daß man das Bleioxyd mit einem Teil der Glasurbestandteile zusammenfrittet und die gemahlene, das Blei nun in essigsäureunlöslicher Form enthaltende Fritte mit dem Rest des Glasurgemenges vermahlt. **[561.]**

566. Herstellung von Unterglasurfarben.

Über Scharffeuerfarbflüsse siehe die Abhandlung von **Th. Hertwig, Sprechsaal 1918, 79.**

Die Herstellung von Unterglasurfarben für eine große Reihe farbiger Töne mit den verschiedenartigsten Metallsalzen und -verbindungen ist in **Keram. Rundsch. 1914, 415** beschrieben. Man arbeitet im allgemeinen in der Weise, daß man Tonerdehydrat, Kaolin, Kieselsäure, Knochenasche usw. im Gemenge mit Zinkoxyd oder andere feuerbeständige Stoffe mit den wässerigen Lösungen der Metallsalze in destilliertem Wasser tränkt, die Mischung im Wasserbade eindampft und die so gewonnenen Farben unter Zusatz von 10% fettem Ton, Glycerin und etwas Wasser anreibt, um sie dann auf den Scherben aufzutragen, worauf dieser zur Zerstörung der

organischen Bestandteile bei 600° geglüht wird. Über die Zusammensetzung der so gefärbten Steingut-, Steinzeug- und Porzellanmassen, wie auch über die erhaltenen Farbtöne und die Eigenschaften der Färbungen sind im Original in übersichtlich tabellarischer Form die nötigen Angaben gemacht.

Über die Wirkung von Magnesiaglasuren auf Unterglasurfarben siehe **Keram. Rundsch. 1917, 279.**

Nach alten Vorschriften, die aber immerhin einige Anregung geben könnten, dampft man zur Herstellung zinkhaltiger Porzellanfarben Zinksulfat mit verschiedenen Metallsalzen zur Trockne, und zwar je 100 Tl. des Salzes:

Für Grün mit $2^1/_2$ Tl. einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd von 20° Bé.

Für Grau mit $2^1/_2$ oder mehr Teilen einer Lösung von Kupfervitriol von 20° Bé.

Für Gelbgrün mit $2^1/_2$ Tl. einer Lösung von salpetersaurem Nickeloxyd von 15—16° Bé und einigen Tropfen einer gesättigten Silbersalzlösung.

Für Bronze 1. mit 3 Tl. einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd von 15—16° Bé, 2. ebensoviel einer Lösung von salpetersaurem Nickeloxyd und 3. 1—$1^1/_2$ Tl. einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd von derselben Stärke; die Farbe des Glührückstandes wird dunkler bei längerem Glühen.

Für Rosenrot mit 2—3 Tl. einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von 20—25° Bé; eine dunklere Nuance wird erhalten durch einen größeren Zusatz von Eisensalz.

Für Weiß wird chemisch reines schwefelsaures Zink in den Retorten geglüht.

Je nach der Zusammensetzung der Glasur erhält man mit Nickeloxyd die verschiedenartigsten, in ihrer Intensität durch die Gegenwart von Magnesiumoxyd, Zinkoxyd, Erdalkalien und Alkalien in gesteigertem Maße beeinflußten Farbtöne von Blau über Grün, Gelb und Braun zu tiefem Schokoladebraun. Diese Nickeloxydfarben sind unter Bleiglasuren sehr unbeständig, da sie gegen Temperaturschwankungen empfindlich sind und auch von der Glasur angegriffen werden. Im Gemenge geben die aus grünem Nickeloxyd durch Glühen mit anderen, selbst nichtfärbenden Metalloxyden basischer Art, je nach der Brenntemperatur, dem in der Farbe vorhandenen Flußmittel und der Glasurzusammensetzung strohähnliche, bräunliche, immer dunkler werdende Töne. Nickeloxyd allein kommt nach **Perry,** wenn es sich um Bereitung zuverlässiger unter Glasurfarben handelt, nur für bräunliche Olivtöne in Betracht. **(Sprechsaal 49, 151.)**

Mit sehr reinem Nickelpräparat, wahrscheinlich einem Gemisch von NiO und Ni_2O_3, erhalten durch Fällen von kobaltfreiem Nickelammoniumsulfat mit Ammoniumcarbonat und Glühen des Niederschlages, kann man in Glasuren, die Zink und Kieselsäureanhydrid gleichzeitig enthalten, eine blaue Farbe entwickeln, wobei steigender Nickelgehalt der Glasur bei 0,35 Tl. Zinkoxyd ein tiefes Blau, bei 0,25 Tl. Zinkoxyd stark rötlichen Purpur und bei 0,15 Tl. Zinkoxyd ein Braun ergibt. Worin die Wirkung des Zinkoxyds besteht, ist eine offene Frage. **(F. K. Pence, Sprechsaal 47, 17.)**

Über die Wirkung von Nickeloxyd in Glasuren bei Gegenwart von Zink-, Barium-, Calcium-, Magnesium- oder Alkalioxyd siehe die Arbeit von **J. G. Whitmer** in **Keram. Rundsch. 1921, 377.**

Nach **W. Pukall, Sprechsaal 1912, 211** eignen sich die Metallsalze von Gold, Platin und Iridium im Gemenge mit feuerbeständigen, farbigen oder ungefärbten Oxyden zur Herstellung von Porzellanscharffeuerfarben, wobei als Unterlage zweckmäßig Tonerdehydrat, Kieselsäure, Zinkoxyd usw. verwendet werden. Außer mit diesen Edelmetallen erzielt man nach dieser Methode auch mit dem Kobaltoxyd eine ganze Reihe bis dahin unbekannter Nuancen vom hellsten Ultramarinblau bis zum tiefsten Dunkelblau. Ähnliche, wenn auch nicht so gute Resultate ergaben Chrom, Eisen, Mangan und Uransalze. So erhält man beispielsweise durch Tränkung von Tonerdehydrat mit Mangannitrat nach dem Ausglühen einen Körper von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 0,15—0,2 MnO_2$, der ein schönes Violettrot liefert. Bezüglich der weiteren Ergebnisse sei auf das Original verwiesen.

Als Resultat einer ausgedehnten Versuchsreihe, die **W. H. Zimmer** anstellte, um die durch die verschiedensten Metallösungen, auch der seltenen Elemente, erreichbaren Farbtöne zu studieren, ergab sich, daß die Färbungen im stärkeren Reduktionsfeuer wesentlich lichter ausfallen und zuweilen einen schwachen Stich ins Bräunliche zeigen. Ferner, daß in der Platingruppe die flüchtigen Osmiumverbindungen unbrauchbar sind und auch Titanlösungen keine günstigen Farben ergeben. Da die äußerst hygroskopische Chromsäure die Eigenschaft besitzt, beim Verglühen treibend auf den Scherben zu wirken, so daß er bisweilen zertrümmert wird, empfiehlt es sich, sie vorher an der Luft zerfließen zu lassen, ebenso wie es zweckmäßig ist, die zum Aufkochen neigenden Kobalt- und Nickelverbindungen nicht in unvermischtem Zustande, sondern mit der entsprechenden Aluminiumverbindung zusammen zu verwenden. **(Sprechsaal 1907, 85.)**

Über die Verwendung der Phosphate des Eisens, Chroms und Kobalts als scharffeuerbeständige Porzellanglasurfarben, besonders des Kobaltphosphats, das schärfere Figurenränder liefert als das Oxyd und die Smalte, da es schwerer schmelzbar ist, siehe **W. Muthmann** und **H. Heramhof, Liebigs Ann. 1907, 144.**

Über Herstellung von Unterglasurfarben mit den Oxyden und Phosphaten von Chrom, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan und Uran als färbende Bestandteile siehe das Referat über eine Arbeit von **Earl T. Montgomery** in **Sprechsaal 1912, 129.** Vgl. **Keram. Rundsch. 21, 22.**

Als Glasurzusatz können nach **D. R. P. 66 065** Metallsilicate oder Metallborsilicate dienen, die man durch Fällung von Metallsalzlösungen (z. B. Kobaltsulfat) mit Wasserglas- bzw.

Borax-Wasserglaslösungen erhält. Der scharf getrocknete Niederschlag wird dann allein für sich oder in Verbindung mit Glasurmaterialien der verschiedensten Art (Quarz, Zinnoxyd usw.) verwendet.

Auch die Verbindungen der weniger bekannten seltenen Erden ergeben in der keramischen Glasurfärberei vorzügliche Resultate. So liefern z. B. Neodym- ebenso wie das wesentlich billigere Didymphosphat im Scharffeuer zarte rosenrote Fleischtöne und Praseodymphosphat führt zu einem sehr verwendbaren Laubgrün. Die Oxyde der Metalle sind wegen ihres hohen Schmelzpunktes nicht verwendbar. **(W. Muthmann und H. Heramhof, Liebigs Ann. 1907, 144.)**

Über Herstellung farbiger Glasuren mit Titansäure siehe **Sprechsaal 1891, 569.** Eine gelbrötlich-braune Unterglasurfarbe wird beispielsweise erhalten aus 50 Tl. reinster Titansäure, 25 Tl. Marmormehl, 18 Tl. Quarzmehl, 4 Tl. geschmolzenem Borax und 3 Tl. Kaliumbichromat, während ein Satz der 64 Tl. Titansäure, 32 Tl. Marmormehl und 4 Tl. Kaliumbichromat enthält, dunklere Farbtöne liefert. Diese Farbpräparate geben im Gemenge mit den gewöhnlichen zinnoxydhaltigen Pinkfarben rotviolette Unterglasurfarben; durch Ersatz des Zinnoxydes in den aus Antimonsäure, Zinnoxyd und Bleioxyd bestehenden Farbkörpern durch Titansäure erhält man einen eigelben, ebensowohl als Unterglasurfarbe, als auch im Verhältnis 1 : 9 mit Fluß versetzt, als Majolikafarbe verwendbaren Farbkörper.

Da Wolframlösungen bei niederer Temperatur und auch im Rauchfeuer Wolframsäure geben, die mit Alkalien weiße Salze bildet, muß man zur Herstellung von Wolframorange den Glasuren Mangan zusetzen und sie selbst tonreich herstellen, damit das Wolframdioxyd oxydiert bzw. gelber getönt wird. In **Tonind.-Ztg. 1907, 1650** bringt **Hertwig-Möhrenbach** Vorschriften und Farbergebnisse, die die Entwicklungsfähigkeit der Wolframscharffeuerfarben dartun.

Eine Zusammenstellung der für tonerde- und quarzreiche Glasuren als Färbmittel dienenden Wolfram- und Molybdänfarben bringt **Th. Hertwig** in **Sprechsaal 52, 199.**

Noch nie erzielte Farbtöne, z. B. ein Kupferblau oder ein ganz sicheres Eisenrot, erhielt **T. Hertwig-Möhrenbach** von der Kupferrotglasur **Segers** ausgehend dadurch, daß er mit indifferenten Körpern versetzte Metalloxyde in weiche, mittlere oder zähe Gläser einschmolz und diese so das Metalloxyd umhüllenden und ihm seinen Farbtyp verleihenden Gläser als Scharffeuerfarben für Porzellan verwendete. In der Arbeit **(Keram. Rundsch. 22, 225)** wird des näheren ausgeführt, wie die Einflüsse dieser Umhüllungsgläser auf die verschiedenen Farbtöne systematisch zu studieren sind und wie diese Farben nach einer besonderen Maltechnik verwendet werden.

567. Binde-, Streck- und Färbemittel für Unterglasurfarben.

Die im Handel vorrätigen Unterglasurfarblösungen, die man durch Lösen der betreffenden Oxyde in trocknenden Ölen herstellt, werden auf den vorher zu dem Zwecke in der Muffel ausgeglühten Scherben aufgetragen, damit dieser die mit Wasser angemachte farblose Glasur, die die Lösung bedecken soll, aufsaugen kann.

Nach **H. Hecht, Tonind.-Ztg. 1888, 418** ist es jedoch anzuempfehlen, um dieses vorherige Ausglühen zu vermeiden, die Metalloxyde, und zwar z. B. für Hellblau 4 g Kobaltnitrat, für Hellbraun 6 g Nickelnitrat, für Gelb 13 Urannitrat, für Rosa 55 Mangannitrat usw. in 100 g einer Mischung von 75 Tl. reinem Glycerin und 25 Tl. Weingeist zu lösen. Für feine, durchscheinende Ware sind jedoch harzige Lösungen immerhin vorzuziehen, zu deren Herstellung man gleiche Teile Kolophonium und Anilin auf dem Sandbade löst und 75 Tl. dieser Anilinlösung mit 25 Tl. Alkohol versetzt, der die betreffenden Nitrate gelöst enthält.

Zur Imprägnierung ausgeglühter Porzellanscherben und zur Verhütung des Durchschlagens und Verfließens der aufgebrachten flüssigen Scharffeuerfarben verwendet man nach **Sprechsaal 1912, 224** eine 3—4 proz. Gummilösung, die die Poren genügend füllt, ohne das Haften der Farblösungen aufzuheben. Das Durchschlagen wird sicher verhütet, wenn man die Rückseite der Gegenstände mit einer Lösung von 100 g gelbem Wachs und 25 g Buchdruckerschwarz in 150 g Terpentinöl bestreicht.

Zum Anreiben keramischer Farben, die mit einem Schmelzmittel vermischt sind, bedient man sich, um die Lösung des letzteren und die Krustenbildung beim Trocknen zu verhindern, nicht verharzender Kohlenwasserstoffe oder Erdöldestillate unter Zusatz von hochsiedenden Erdölkohlenwasserstoffen, die in den Farben verbleiben und die Mischung mit dem Öl erleichtern. **(D. R. P. 116 973.)**

Erdöl und manche seiner Raffinationsprodukte eignen sich nach **A. Gawalowski (Chem. u. Techn. Ztg. 1917, 59)** zur Verwendung für die Einbrenntechnik keramischer Deckfarben. Die mit Erdöl in der Farbenmühle fein veriebenen Mineralfarben behalten sogar ihr volles Lüster, wenn man gleichzeitig Borax und Bleiweiß mitvermahlt.

Als Bindemittel für den Druck von Schmelzfarben auf Porzellan und Steingut eignet sich ein Drucköl aus 100 Tl. Minium, 18 Tl. Leinöl, 12 Tl. Rüböl, 80 Tl. Teer und 150 Tl. Kolophonium. Soll diese Mischung unter der Glasur angewendet werden, so muß sie möglichst langsam mindestens $3^1/_2$—4 Stunden kochen, bis sich ein auf Glas erkalteter Tropfen, wenn man ihn mit dem Finger berührt, zu einem bloß zwirnsdicken Faden ausziehen läßt. **(Sprechsaal 1874, Nr. 20.)**

Nach **Th. Hertwig, Keram. Rundsch. 1910, 153** werden klebstofffreie Farbflächen mit reiner Kontur zur Herstellung von Bleiglasuren auf Steingut erhalten, wenn man zunächst mit

einer Isoliermischung aus 120 g Terpentin, 20 g Paraffin, 30 g Bienenwachs, 50 g Holzteer, 40 g Kolophonium und 20 g Kienruß konturiert. Die im Wasserbad geschmolzene Mischung wird mit Nelken- oder Rosmarinöl flüssig gehalten. Die einzelnen Farben werden mit Glycerin versetzt, um ein zu schnelles Einsaugen in den Scherben zu verhüten.

Die Dekorierung von Porzellan und Glas mit Schmelzfarben (Wismutoxyd oder Bleioxyd als Flußmittel, Gemengen von Metalloxyden und Harz und Lavendelöl als Bindemittel) als Farben beschreibt **J. H. Brianchon in Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 1242.** Man erhält z. B. einen orangeroten Fluß aus je 15 Tl. Harz und salpetersaurem Eisen, 18 Tl. Lavendelöl und der doppelten oder dreifachen Menge eines Wismutflusses, den man durch Erhitzen von 30 Tl. Harz mit salpetersaurem Wismutoxyd und Verdünnen der braunen geschmolzenen Mischung mit etwa 75 Tl. Lavendelöl gewinnt. Im Original finden sich außerdem Vorschriften zur Herstellung echter und imitierter Goldfarben und zur Erzeugung der sog. prismatischen Farben, d. s. die heute mit dem Namen irisierende Farben bezeichneten Effekte, die mit Gemengen verschiedener Metalloxyde erhalten werden. [589.]

Nach **Dumas, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1874, 628** soll man die keramischen Farben um die ätherischen Öle zu sparen, mit Honig, Stärkezucker, Hausenblase, Albumin oder Glycerin anreiben und in dieser Form in den Handel bringen.

Die organischen Bindemittel, die man beim Auftragen der Farben verwendet, beeinflussen die Farbstoffnuance durch reduzierende Wirkungen häufig ungünstig, umsomehr, da die verbrennenden Ruß- und Teerstoffe tief in das Innere des Scherbens einzudringen vermögen. Dies gilt besonders für Scherben, die Flußspat enthalten, da dieser die Transparenz und Porosität der Masse, also ihre feine Durchdringbarkeit wesentlich erhöht. Es empfiehlt sich daher, die zu dekorierenden Porzellanmassen möglichst flußspat- und kalkfrei herzustellen, da auch die Kohlensäure des Kalkes im ersten Gutbrand feine Poren zu erzeugen vermag. Ferner ist darauf zu sehen, daß beim zweiten Gutbrand für möglichst reiche Sauerstoffzufuhr gesorgt wird, um die organischen Stoffe so rasch als möglich zu zerstören. **(E. Berdel, Sprechsaal 1912, 255.)**

Sehr farbkräftige Unterglasurfarben werden zur Verbilligung mit Streckmitteln versetzt, unter denen nach **Sprechsaal 1912, 276** in erster Linie ein Gemenge von 1—3 Tl. Kaolin, 3 Tl. Feldspat oder 1 Tl. Tonerde mit 4 Tl. Zinnoxyd in Betracht kommen. Häufig setzt man diesen Massen auch Steingutglasur oder Feldspat oder Steingutmasse in feiner Verteilung zu.

Um die flüssigen Unterglasurfarben auf dem Glühscherben besser sehen zu können, verwendet man nach **Sprechsaal 1911, 786** am zweckmäßigsten die ohne Rückstand verbrennenden Teerfarben Fuchsin, Brillantgrün u. dgl. Methylenblau ist weniger anzuempfehlen, da es stets Metallsalze enthält und daher nicht vollkommen rückstandsfrei verbrennt.

Die Schablonen für die Unterglasurmalerei für Handarbeit werden aus dünnen Staniolblättern, für die Spritztechnik aus Zinkblech oder bei gekrümmten Flächen aus dünnem Bleiblech ausgeführt. Über die Einzelheiten der Anfertigung dieser Schablonen und die Ausführung der Schabloniermalerei siehe **E. Block, Keram. Rundsch. 1917, 9.**

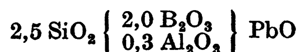
568. Emailfarben und -glasuren. Trübungsmittel.

Über die Herstellung von Schmelzglasur berichtet **E. Kralapp in Keram. Rundsch. 20 u. 111.**

Den schwer schmelzbaren Porzellan- und Steingutglasuren nähern sich in der Zusammensetzung die Emaildekors, die sich von den ähnlichen Zinnoxydfritten der Fayence dadurch unterscheiden, daß sie bleifrei sind.

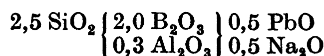
Zur Herstellung dieser Emaildekorfarben werden die Bestandteile zunächst, und zwar unter Zusatz geeigneter Flußmittel, zusammengeschmolzen, so daß der Schmelzpunkt der Masse herabgesetzt wird und diese, ohne zu dünnflüssig zu werden, bei Silberschmelzhitze ein klares, im Relief aufsitzendes Glas liefert. Die Glasur erhält die hierzu nötige Zähflüssigkeit durch einen relativ großen Borsäuregehalt, der die Glasur zu gleicher Zeit klärt. Bedingung zur Herstellung eines nicht auslaufenden Emaildekors ist auch die Bleifreiheit der unterliegenden Steingutglasur. Man erhält beispielsweise eine bei 950° schmelzende, bei 1000° glattfließende Steingutglasur, die rissefrei und dauerhaft auf hoch verglühtem Feldspatsteingut sitzt, aus 7 Tl. Borazit, 22 Tl. Feldspat, 7 Tl. Sand von Hohenbocka und 16 Tl. Strontianit. Im Original finden sich auch Vorschriften für das zugehörige Email, das man durch Zusatz von 0,2 g Zinnoxyd-Goldpurpur zu 1 kg der farblosen Emailfritte schön purpurrot färben kann. Weitere Vorschriften zum Färben dieser Fritten aus Gold, Tonerde und Zinnoxyd in reinem, nicht blaustichigem Rot, sowie Angaben über die Färbung dieses Emails mit anderen Metallsalzen usw. finden sich in **Keram. Rundsch. 1912, 185 (A. Berge).**

Sehr günstige Resultate wurden mit einem Glas der Zusammensetzung



$$2{,}5\,SiO_2 \left\{ \begin{matrix} 2{,}0\,B_2O_3 \\ 0{,}3\,Al_2O_3 \end{matrix} \right\} PbO$$

und dem Versatz: 228 Tl. Mennige, 77 Tl. Zettlitzer Kaolin, 114 Tl. Sand von Hohenbocka und 248 Tl. Borsäure erzielt. Die Leichtschmelzbarkeit des Glases wurde nicht verringert, wenn man das Bleioxyd zur Hälfte durch Alkali ersetzte, so daß auch die Zusammensetzung



$$2{,}5\,SiO_2 \left\{ \begin{matrix} 2{,}0\,B_2O_3 \\ 0{,}3\,Al_2O_3 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} 0{,}5\,PbO \\ 0{,}5\,Na_2O \end{matrix}$$

mit dem Versatz 114 Tl. Mennige, 101 Tl. kryst. Borax, 248 Tl. Borsäure mit derselben Kaolin- und Sandmenge ein für Muffelfeuer von 800° verwendbares Email lieferte. Eine große Zahl von mit den verschiedenen Metalloxyden erhaltenen farbigen Emails ist im Original beschrieben. **(Sprechsaal 45, 306.)**

Über Emaildekor auf Steingut siehe auch das Referat über eine Arbeit von **A. Berge** in **Sprechsaal 1912, 306.**

In **Sprechsaal 1912, 192** finden sich verschiedene Vorschriften zur Herstellung bleifreien, weißen und farbigen Porzellanemails für SK 05.

Ebenso wie in der Technik der Eisenemaillierung **[161]** bildet auch für keramische Schmelzfarben das Zinnoxyd ein im ganzen nie völlig ersetzbares Mittel zur Erzielung undurchsichtiger, rein weißer und zugleich weicher Schichten. Immerhin sind der natürlich vorkommende Kryolith oder die Knochenasche (bzw. Calciumphosphat) geeignet, 50% des nötigen Zinnoxydes zu ersetzen, und neuerdings kommen auch Zinnoxydul, das zwar ebenso teuer ist wie Zinnoxyd, dessen Verbrauch jedoch prozentual geringer ist und die Titansäure in Betracht. In manchen Fällen kann man evtl. auch auf ein besonderes Trübungsmittel verzichten und dafür eine stark borsäure- und tonerdehaltige Glasur einführen, die etwas deckend ist, so daß man beispielsweise zur Herstellung einer Türkisglasur 267 Tl. Boraxkrystallmehl, 30 Tl. Marmor, 65 Tl. Kaolin, 84 Tl. Quarzsand und 18 Tl. Kupferoxyd verwenden kann. Für den Mühlenversatz werden 320 Tl. dieser Fritte mit 13 Tl. Kaolin vermahlen. **(Sprechsaal 1912, 78.)**

Eine Deckemail für Geschirre, die beim Brennen bronzeartige Krystalleffekte von roter, gelber oder grünlicher Färbung ergibt, erhält man aus 10 Tl. Borax, 1 Tl. Bronzit und 0,75 Tl. Kupferoxyd. Die mit Wasser ausgeschlämmte Masse wird ein- oder zweimal auf beliebig farbigen Untergrund naß aufgetragen. **(D. R. P. 321 840.)**

Auch als Untergrund für Emailflüsse, z. B. für Majolikaöfen, kann man nach **Sprechsaal 1911, 437** als Fritte eine Gemenge von 30 kg Quarz, 35 kg Feldspat und 25 kg Borax verwenden, der man pro 100 kg 20 kg Ton und 2 kg Magnesia zusetzt.

Der in der Emailindustrie als Trübungsmittel zum teilweisen Ersatz des Zinnoxydes mit großem Erfolg angewendete Kryolith wirkt bei der Eisenemaillierung nicht nur deshalb vorteilhaft, weil die Schicht durch diesen Zusatz höheren Glanz erhält, sondern auch aus dem Grunde, weil die Schmelzzeit sehr kurz ist, und darum keine Gasentwicklung und daher auch keine Blasenbildung eintreten kann. Anders ist es in der keramischen Industrie, da hier wegen der längeren Schmelzdauer blasenfreie Glasuren mit Kryolith allein überhaupt nicht erhaltbar sind, und überdies dieser Zusatz den Ausdehnungskoeffizienten erhöht, wodurch Neigung zur Bildung von Haarrissen eintritt. Planmäßige Versuche auf diesem Gebiet wären daher nach **C. Tostmann** wünschenswert. **(Keram. Rundsch. 1911, 271.)**

Über künstlichen Chiolith (Schneestein) $3\,AlF_3 \cdot 5\,NaF$ als Trübungsmittel siehe **Keram. Rundsch. 21, 491.** Vgl. **[434]**.

Zur Herstellung weißer Emaillen mit Zirkon- und Titanoxyd oder -silicat als Trübungsmittel vermahlt man die Oxyde und Silicate und ätzt sie in dieser feinen Form durch alkalisches oder saures Wasser evtl. unter Zusatz von Krystalloiden an, die eine Kolloidbildung in Solform verhindern, ohne die wasserbindende Eigenschaft der Trübungsmittel zu verringern. Der Anätzprozeß wird durch die Gegenwart von Ton begünstigt. **(D. R. P. 298 279.)** Dieses billige, leicht zugängliche und völlig ungiftige Zirkonpräparat kommt unter dem Namen Terrar als Trübungsmittel für die keramische Industrie in den Handel. **(G. Gericke, Sprechsaal 49, 112.)**

Auch geringe Antimonoxydmengen erzeugen in Boracitglasuren rein weiße Farbe und völlige Undurchsichtigkeit. Noch näher den eigentlichen Zinnoxydglasuren in ihren charakteristischen Eigenschaften kommen die billigeren, allerdings zur Rissebildung neigenden, dagegen aber gegenüber den Antimonverbindungen gesundheitlich einwandfreien Glasuren mit phosphorsaurem Salz. **(A. Berge, Sprechsaal 46, 18.)**

Blendend weiße, opake, stark bleihaltige Glasuren für Tonwaren werden nach **D. R. P. 267 191** erhalten, wenn man einer aus 80 Tl. Quarz, 20 Tl. geschlemmtem Kaolin, 15 Tl. calcinierter Soda, 5 Tl. krystallisierter Borsäure und 70 Tl. Bleioxyd bestehenden Glasur, 12 Tl. Antimonoxyd und 16 Tl. Calciumcarbonat zusetzt. Das Gemenge wird verschmolzen und nachträglich zur Glasur vermahlen. Durch den Zusatz von Calciumcarbonat wird die durch die Antimonverbindung erzeugte Glasur ohne Zinnoxyd rein weiß.

Nach einer Reihe von Versuchen kommt **Berge** zu dem Schluß, daß das Zinnoxyd sehr gut durch Antimonverbindungen ersetzt werden kann, wenn auch ihre Anwendung durch die Einführung von Borsäure in den Glasurversatz die Fritte etwas verteuert. Jedenfalls sollen aber antimonhaltige Glasuren nicht für Geschirre und Gefäße verwendet werden, die irgendwie mit Nahrungs- und Genußmitteln in Berührung kommen. In **Sprechsaal 47, 339** finden sich Angaben über die Zusammensetzung einwandfreier Glasursätze mit Antimontrioxyd als Trübungsmittel. Vgl. **Keram. Rundsch. 21, 89** und **[162]**.

Zur Herstellung von Emaillen und Glasuren verwendet man Schwefelzink als Trübungsmittel, das man mit oder ohne Farbkörpern oder Oxyden der bereits fertigen Email- oder Glasurmasse als Mühlzusatz beimengt. Bei Anwendung des leuchtenden Schwefelzinks kann man so auch Emailschichten erzeugen, die nach Lichtbestrahlung phosphorescieren. **(D. R. P. 289 317.)**

Ein für plastische Tonkörper geeignetes Email, das gut haftet und gleichmäßig und nicht zu stark schwindet, erhält man bei Verwendung von Oxalsäure als Erdalkali- oder Zinksalz oder beim Anteigen der Emailmassen mit organischen Kolloiden von Art der Stärke oder des Tragantes. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 31, 379.)**

Über transparente Zinnglasuren siehe **A. Lomax, Sprechsaal 1912, 483 u. 501.**

Die Herstellung der Similiemaille, einer in Südmarokko üblichen, mit Zinncitrat ausgeführten weißen keramischen Glasurarbeit, berichtet **Sicard-Sylvestre** in **Ceramique 1919, 209.**

Als undurchsichtige Porzellanglasurmasse für eine Brenntemperatur von SK 8—9 verwendet man nach **Sprechsaal 1912, 143** vorteilhaft ein Gemenge von 130 Zettlitzer Kaolin, 420 Feldspat, 270 Quarz, 180 Kalkspat und setzt dieser Glasurmischung 10% Zinnoxyd zu.

Zur Herstellung getrübter Gläser, Emails oder Glasuren für niedere Brenntemperaturen, die auch auf stark porösen Scherben nicht rissig werden, verwendet man natürliche Verbindungen des Zirkons, Zinns, Berylliums zusammen mit Flußspat, Kryolith oder anderen Fluoriden in Mengen, die ausreichen, um die färbenden Verunreinigungen unschädlich zu machen. Die Massen sind auch ohne Boraxzusatz vollkommen leichtflüssig. **(D. R. P. 331 682.)**

Zur Herstellung einer weißen Laufglasur zum Farbenmischen für SK 13—14 (Porzellanfeuer) wird ein Versatz aus 100 Tl. Quarz, 70 Tl. Feldspat, je 20 Tl. gebranntem und ungebranntem Kaolin, 26 Tl. Kalkspat, 50 Tl. Glasscherben und 25 Tl. Zinnoxyd verwendet. Weitere 3 Vorschriften im Original. **(Sprechsaal 1911, 259.)**

Eine gut deckende Spatglasur auf Feuertonwaren für SK 9—12 wird nach **Sprechsaal 1911, 721** hergestellt aus 14 Zettlitzer Kaolin, 24 Quarz, 48 Feldspat, 15 Marmor und 5—10 Zinnoxyd. Nach einer anderen Vorschrift wird Magnesit zugesetzt.

Zur Herstellung von buntfarbigen Emailverzierungen auf unglasierten, gebrannten, keramischen Gegenständen, z. B. auf gewöhnlichen Blumentöpfen, taucht man die Gegenstände nach **D. R. P. 190 433** zunächst in ein Salmiakbad, versieht in noch feuchtem Zustande mit Emailglasur, trocknet und brennt ein.

569. Krystall- und Mattglasuren.

E. van der Bellen, Beitrag zur Kenntnis der Krystallglasuren. Selbstverlag, Koburg 1905.

Über die Herstellung der krystallinischen Porzellanglasuren auf Kopenhagener Hartporzellan mit Zinksilicat siehe **A. Clement,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1899, 690.**

Über die Erzeugung schöner Krystallglasuren auf Feinsteinzeug mit Rutil berichtet **W. Pukall, Sprechsaal 1908, 487, 501 u. 516.** Die besten Resultate erhält man mit kupfer- und manganoxydhaltigen Glasuren, die kleine Zusätze von Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäure sowie Eisenoxyd enthalten und zur besten Krystallentwicklung zwischen SK 4 und 7 eingeschmolzen werden. Man läßt die Temperatur rasch und unter Vermeidung stark reduzierender und stark oxydierender Feuergase bis zur Gare des Scherbens ansteigen und kühlt dann, was die Dauer der Abkühlzeit betrifft, ohne besondere Vorsicht ab. Eine Anzahl von Vorschriften zur Erzeugung der Titankrystallglasuren findet sich im Original.

Zur Herstellung von Krystallglasuren auf Weichporzellan geht **Heineke** von zwei alkaliarmen, bleihaltigen Glasgemischen verschiedener Zusammensetzung aus, die beide feinst verteilte Titansäure enthalten und im Zusammenfließen die eigenartige Verteilung der Krystalle auf der Gefäßfläche bewirken. Weitere Effekte und Reflexwirkungen entstehen dann auch durch das teilweise Überfließen der zähflüssigen durch die dünnflüssige Glasur, die beide verschiedenes Lichtbrechungsvermögen besitzen. Maßgebend für den Effekt ist der richtige Gehalt an Titansäure, der auf einer Porzellanmasse von der Zusammensetzung $3\,Al_2O_3 \cdot R_2O \cdot 18\,SiO_2$ zwischen 10,8 und 11,5% betragen soll. Weniger Titansäure führt zu kleineren Krystallen, mehr zu dichter Krystallstruktur und darum zu rauher Glasuroberfläche. Nähere Angaben über die praktische Ausführung des Verfahrens finden sich in **Tonind.-Ztg. 1909, 1586.**

Je nach der Art der Krystallglasuren arbeitet man, da Zinksilicatkrystalle bei großer Krystallbildung langsames Abkühlen erfordern, im Industrieofen, bei Rutilkrystallen, die sich nur bei schneller Abkühlung gut ausbilden, im Muffelofen. **C. Kabus** gelang es, Glasurmischungen für Zinksilicatkrystalle zu finden, die in den verschiedensten Öfen bei SK 8—10 gute Erfolge ergaben, wobei es sich als zweckmäßig erwies, die Glasuren zur Auskrystallisation als Laufglasur über eine Grundglasur fließen zu lassen und in oxydierender Ofenluft aufzubrennen. Wenn das Ofengas teilweise reduzierend, teilweise oxydierend wirkt, gelingt es mit einer Kupferoxyd enthaltenden Laufglasur die eigenartige Farbwirkung von dunklem Chinarot mit eingesprengten kornblumenblauen Kryställchen zu erhalten. Näheres über die Ausführung, Glasuren und Versätze auch zur Bildung von Titankrystallen mit Verwendung von Ammoniumvanadat, Molybdän- und Wolframsäureanhydrid als Krystallerreger findet sich in **Keram. Rundsch. 23, 139, 165, 178 u. 183.**

Eine Krystallglasur wird nach **Gates, Sprechsaal 1905, 1556** hergestellt durch Fritten von 24,91 Tl. Kalisalpeter, 23,20 Tl. Zinkoxyd, 41,92 Tl. Quarz oder Flintglas und 9,87 Tl. Rutil bei SK 7. Man trägt die mit Wasser abgeschreckte gemahlene Fritte mit Dextrin auf die Ware auf und brennt bei SK 6 während 6—8 Stunden, dann läßt man langsam abkühlen.

Eine dunkelcarminrote, matte Krystallglasur erhält man nach **A. Berge, Sprechsaal 1911, 582** aus 22 Tl. Glätte, 1 Tl. Chromhydroxyd, 5 Tl. Kaolin und 2 Tl. Sand, bei möglichst

kurzer Brenndauer und rascher Abkühlung, wenn die Glasuroberfläche glattgeschmolzen ist. Das Chromrot bildet sich übrigens in dicker Glasurlage besser als in dünner, so daß man in Schichten verschiedener Dicke wechselnde Farben von Grün und Rot erhalten kann.

In **Tonind.-Ztg. 1921, 12** sind nach einem englischen Original Vorschriften zur Herstellung von Ofenkachel-Krystallglasuren wiedergegeben, die sich durch Zusatz färbender Oxyde, besonders Kupfer- und Kobaltoxyd in leuchtenden Farben färben lassen. Die Zusammensetzung der Grundmasse schwankt zwischen den Kombinationen 91—185 Tl. Mennige, 40—6,5 Tl. Zinkoxyd, 10—5 Tl. Kalkspat, 60—75 Tl. Quarz, 44—22 Tl. Feldspat (in einem Falle 25 Tl. Borsäure), 15 Tl. Kaolin, 32—12,5 Tl. Rutil und 5,5—4 Tl. Molybdänsäure. Mit letzterer lassen sich schöne Lüsterglasuren mit sternförmigen Krystallgruppen hervorbringen, kleine schillernde Krystallablagerungen wurden in prächtiger Farbe erzielt, wenn man die mit Wolframsäure, Zinkoxyd und Rutil erzeugten opaken Krystallglasuren mit Kupferoxyd färbte.

Mit Zinkoxyd lassen sich besser in bleioxydhaltigen, tonerdearmen als in bleifreien Glasuren durchsichtige, milchige, halb- oder ganzdeckende krystallisierte oder matte Glasuren erzielen. Besonders gut bewährt haben sich alkalizinkoxydhaltige oder alkali-kalkzinkoxydhaltige Glasuren, wobei die molekulare Menge des Zinkoxydes eingerechnet das Borsäureanhydrid und die anderen RO- und R_2O_3-Basen gleich der Hälfte der molekularen Kieselsäuremenge sein muß, wenn bei richtiger Einhaltung der Brenntemperatur Mattglasuren entstehen sollen. Das Sauerstoffverhältnis der RO- und R_2O_3-Basen zur Kieselsäure soll für die besten Mattglasuren zwischen 1 zu 2 (als Höchstwert) und 1 zu 1 liegen. Krystallisierte Zinkglasuren entstehen bei einem Sauerstoffverhältnis der Flußmittel zur Kieselsäure zwischen 1 zu 1 und 1 zu 4. Die Zinkoxydmenge beträgt nur $^1/_3$ der molekularen Menge der RO- und R_2O_3-Basen in Alkali-Bleiglasuren. **(J. Wolf, Sprechsaal 46, 237.)** Vgl. auch die praktischen Versuche von **R. Seidel, Sprechsaal 46, 271.**

Die Ansichten von **Pordy, Pence** und **Staley** über die Ursache der Entstehung von Mattglasuren, also von Glasuren mit 0,5—0,7 Äquivalenten PbO und solchen, in denen 0,2—0,4 Äquivalente PbO durch BaO ersetzt sind, sind in **Keram. Rundsch. 21, 46** wiedergegeben.

Die für die Dekoration von Biskuitporzellan verwendeten matten Farben dürfen im Brand keinen Glanz annehmen, müssen jedoch innig an der Oberfläche haften und dürfen sich nicht durch Reiben oder dgl. entfernen lassen. Zur Herstellung der Mattfarben verwendet man glatt schmelzende Aufglasurfarben, die man mit einer strengflüssigen, nach dem Brennen reinweißen Masse aus 2 Tl. gutgebrannten, feingemahlenen Scherben von Biskuitporzellan, 2 Tl. gefritteter Porzellanglasur, 1 Tl. Zinnoxyd des Handels und 1 Tl. geglühter, feinstgemahlener Tonerde vermischt. Das Gewichtsverhältnis zwischen weißer Masse und Muffelfarbe ist, je nach dem Schmelzbarkeitsgrad der Farbe, etwa für leichtflüssige Farben 1 : 1, 4 : 3, 2 : 1, für strengflüssigere 4 : 5, 2 : 3, 1 : 2. Nach erfolgtem Zusatz der weißen Masse zu den Farben ist ein nochmaliges Glühen und Fritten nicht zu empfehlen. Will man aus einer gegebenen Mattfarbe eine hellere Nuance herstellen, so setzt man der weißen Masse vorsichtig geringe Mengen Flußmittel zu. **(Sprechsaal 1913, 3.)**

Über Zinkglasuren, ihre Trübung durch Borsäure und ihre Färbung mit Nickeloxyd (braun), Chromoxyd (bei Tageslicht grünlichgrau, bei künstlichem Licht rot) usw. siehe **L. Petrik, Tonwarenind. 1908, 20, 68 u. 74.**

Zur Herstellung von Mattglasuren für Majolika- und Porzellanfeuer (SK 0,10—08 bzw. SK 12—14) setzt man nach **Sprechsaal 1911, 260** den gewöhnlichen Glasuren 10—15% Kaolin zu. Man verwendet z. B. zur Herstellung einer Mattglasur für niedriges Porzellanfeuer eine Fritte aus 110 kg Feldspat, 60 kg Kalkspat, 45 kg Bleiweiß, 80 kg Borax und einen Mühlenversatz von 50 kg Fritte, 15 kg Kaolin und 5 kg Bleiweiß. Für eine Mattglasur für SK 12—14 nimmt man 200 kg Feldspat, 85 kg Kalkspat, 175 kg Sand, 75 kg ungebrannten Kaolin, 90 kg Glattscherben, 90 kg Glühscherben und 120 kg gebrannten Kaolin. 3 weitere Vorschriften im Original.

Billige, hoch genug einbrennbare, also widerstandsfähige Mattglasuren für SK 2—11 erhält man aus 0,20—0,40 Tonerde und 1,20—1,40 Kieselsäure mit 0,5—0,10 Bleioxyd, 0,5—0,10 Zinkoxyd, 0,10—0,20 Kaliumoxyd, 0,45—0,35 Calciumoxyd bzw. 0,40—0,30 Bariumoxyd. Von diesen Zusätzen verursachen die alkalischen Erden und vielleicht auch Zinkoxyd mit der Tonerde die Mattierung, wobei die richtige Vorbereitung und das Auftragen des Glasurbreies für ihr Entstehen von besonderer Bedeutung sind. Durch Vermehrung von Blei, Kalium und Kieselsäure und die Verminderung von Kalk und Tonerde wird die Bildung einer glasigen Glasurstruktur begünstigt. Jedenfalls ist die Mattheit eine Funktion des Sauerstoffverhältnisses zwischen Base und Säure und der Temperatur, so daß zu einem bestimmten Tonerdegehalt für die bestimmte Temperatur ein bestimmter Kieselsäuregehalt gehört. **(E. Orton, Sprechsaal 1909, 538.)**

570. Pinkfarben und Pinkglasuren.

Für rote Porzellanglasuren werden fast ausschließlich die Pinkfarben verwendet, die man durch Erhitzen eines mit einer 3—4 g enthaltenden Kaliumbichromatlösung benetzten Gemisches von 100 g Zinnoxyd und 34 g Kreide erhält und, ohne die Kreidemenge zu verringern, der gewöhnlichen Kalkglasurmischung in der Menge bis zu 8% zusetzt. Hohe Schmelztemperaturen und die reduzierende Flamme sind zu vermeiden, ebenso wie Schmelzgründe, die freie Alkalien enthalten, da sonst die Farbe in der Stärke oder im Ton verändert wird. Eine besonders schöne rote durchsichtige Glasur erhält man, wenn man der Pinkfarbe 1% Goldchlorür zusetzt. Eine violette

Schmelze erhält man aus einer Mischung von 10 Tl. 8proz. Pinkglasur und 1 Tl. 5proz. Kobaltglasur bei mäßigem Feuer und gutem Luftzug.

Die Chromrotglasur ist ein grünlichgelbes Glas, in dem Teilchen des Chrom-Zink-Kalk-Pinkkörpers suspendiert sind. Zur Erhaltung des roten Tones, der durch während der Schmelzung aufgelösten Ton verwässert wird, muß die Glasur nicht nur basisch sein, sondern sie darf auch nicht viel Zinnoxyd auflösen und soll nicht mehr als 0,3 Äquivalente Tonerde und 1,5 Äquivalente Kieselsäure enthalten. Calciumoxyd erhöht die Hitzebeständigkeit des roten Farbtones, ebenso ist die Gegenwart von Borsäure vorteilhaft, Zinkoxyd schadet in kleinen Mengen nicht, Ba, Sr, Mg, Phosphor- und Titansäure wirken ungünstig. Alkalien verändern den crimsonroten Glasurton in Violett oder Lila. **(C. E. Ramsden, Sprechsaal 52, 475** und **Jahrg. 1912, 367.)**

Die erste Vorschrift zur Herstellung der Pinkfarbe gab **Gentele** im **Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 1464:** Die aus 1 kg Zinn mit Salpetersäure erhaltene Metazinnsäure wird mit einer Lösung von 160 g zweifach-chromsaurem Kali in 1 l Wasser gemischt und mit 2 kg Kreide und 1 kg Glasmehl bis zur hellen Rotglut erhitzt. Die erkaltete und zu einem unfühlbaren Pulver gemahlene Masse wird unter Zusatz von kohlensaurem Natron nochmals geglüht. Wird ein Gemenge von 2 Tl. Chromoxyd und 100 Tl. Zinnoxyd zur hellen Rotglut erhitzt, so erhält man ein schön lila gefärbtes Produkt, das sich weder im Tageslichte noch unter dem Einfluß der Atmosphäre verändert und auch von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird. **Malaguti** hat dieses Produkt mit dem Namen „Minerallack“ belegt.

In Wirklichkeit bildet die Zinnsäure keinen wesentlichen Bestandteil des Pinkfarbkörpers, da es **L. Petrik** gelang, die rote Farbe auch in Zinkglasuren, und auf Zinkoxyd den roten Farbkörper herzustellen. Er erhielt z. B. eine gleichmäßige rote Glasur durch Verschmelzen einer Fritte von der Zusammensetzung $2{,}5\,ZnO \cdot 0{,}5\,K_2O \left\{ \begin{matrix} 3\,SiO_2 \\ 3\,B_2O_3 \end{matrix} \right.$, die mit 4,6% Chromoxyd versetzt war, durch Verschmelzen des durch Brennen von aus Zinksulfat und Ammoniumcarbonat gefälltem Zinkhydroxyd mit aus Kaliumbichromat nach der Reduktion ausgefälltem Chromhydroxyd. Die rote Glasur bildet sich, wenn man das Chromoxyd jener Fritte zusetzt, wobei in hoher Temperatur gelöstes Zinkoxyd sich ausscheidet und das Chromoxyd sich in roter, fein verteilter Form niederschlägt. Außerdem bildet sich der rote Farbkörper aber auch auf den Oxyden der Erdmetalle, doch ist es am sichersten, sie auf Zinnglasuren herzustellen, da diese am vollkommensten opak sind. **(Sprechsaal 1907, 361.)**

Zur Herstellung von Pinkglasuren müssen die Farbkörper basisch, neutral oder ganz schwach sauer sein, da saure Farbkörper ihre Farbe verlieren, und ebenso sollen auch die Glasuren schwach basisch bzw. neutral reagieren, wobei für die Farbkörper nur Calciumoxyd und als teilweiser Ersatz Strontiumoxyd, für die Glasuren die Sesquioxyde in Betracht kommen. Das RO soll neben wenig Alkali aus Bleioxyd und Calciumoxyd bestehen, wobei letzteres durch Zinkoxyd vertreten werden kann. Die Tonerde kann man durch Borsäure ersetzen. Im Anschluß an diese Arbeit von **Berge** berichtet auch **A. S. Watts** über die Herstellung von Chrom-Aluminiumfarben, die am besten durch Mahlen und Glühen von Aluminiumhydroxyd, Chromoxyd und Borsäure gewonnen werden. **(Sprechsaal 45, 1, 17, 37 u. 113.)**

In **Sprechsaal 1888, 506** u. **825** findet sich eine Arbeit von **H. Stein** über Herstellung leicht schmelzbarer, farbiger Porzellanglasuren. Von den zahlreichen Vorschriften sei folgende für Herstellung des feurig dunkelrosenroten Sèvres-Purpurs zitiert: Eine weiße Porzellanglasur, die sich aus 195 Tl. Marmor, 337 Tl. Feldspat, 307 Tl. Sand und 161 Tl. Zettlitzer Erde zusammensetzt, wird mit 8—10% einer Pinkfarbe vermischt, die aus 640 Tl. Zinnoxyd, 320 Tl. Marmor und 40 Tl. doppeltchromsaurem Kali besteht. Das Feuer, in dem diese rote Glasur gebrannt wird, muß sehr rein und rauchfrei sein. Durch Abänderung der Verhältnisse (z. B. 860 Zinnoxyd, 86 Borax und 54 Kaliumbichromat) gelangt man zu einem leichtflüssigen, kalkfreien, fliederfarbenen Pinksatze.

Über Majolikaglasuren siehe **Sprechsaal 1889, 706** u. **924.** Ein brauchbares Pinkpräparat wird, um nur eine der Vorschriften der Originalarbeit zu zitieren, hergestellt durch inniges Verreiben von 1 Tl. Kaliumbichromat, 8 Tl. Marmormehl und 16,5 Tl. reinem Zinnoxyd mit etwas Wasser und Alkohol. Die getrocknete Masse wird in 3—4 cm hoher Schicht im Majolika- oder Steingutglattbrande gebrannt, dann wäscht man die braunviolette Masse mit salzsäurehaltigem Wasser aus, trocknet und glüht abermals, wäscht wiederholt gut aus und verdünnt mit einem bei derselben Temperatur verglühten Versatz, der aus je 2 Tl. Zinnoxyd, 2 Tl. feinst gemahlenem Quarz und 1 Tl. Marmormehl besteht. Über die Färbungen dieser Grundmasse mit den verschiedenen Metallsalzen siehe das Original.

Nicht abblätternde, bei niedrigem Frittfeuer einbrennbare rote Glasuren erhält man aus 1 Tl. Chromoxyd, 48 Tl. Zinnoxyd, 19 Tl. Feuerstein, 20 Tl. Kalkspat, 10 Tl. Gips und 2 Tl. Natriumbicarbonat bzw. aus 26 Tl. Zinnoxyd, 40 Tl. Kreide, 17 Tl. Sand, 15,5 Tl. Borax und 1,5 Tl. Kaliumchromat, wobei zur Vertiefung der Rotfärbung der Chromatgehalt erhöht werden kann. — Eine grüne Glasur erhielt **G. Steinbrecht** aus 20 Tl. Chromoxyd, 40 Tl. eines Flusses aus 30 Tl. SiO_2, 15 Tl. B_2O_3, 1 Tl. $CaCO_3$ und 40 Tl. Kieselerde. **(Sprechsaal 1891, 123.)**

Als Pinkglasur empfiehlt **Hull, Sprechsaal 1904, 1413** eine Farbe, die durch Schmelzen von 26 Tl. Zinnoxyd, 14 Tl. kohlensaurem Kalk und 1 Tl. Kaliumbichromat in starkem Feuer entsteht. Man verarbeitet eine Fritte, die aus 29 Tl. dieser Farbe, 90 Tl. Borax, 95 Tl. Feuerstein, 30 Tl. Porzellanerde, 40 Tl. Kreide, 240 Tl. Bleiglätte, 90 Tl. Pegmatit und 6 Tl. Bleichromat besteht und die bei SK 09 geschmolzen, gemahlen und ohne weiteren Zusatz verwendet wird. Näheres im Original.

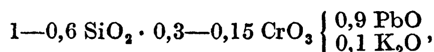
Nach **L. Petrik, Sprechsaal 1907, 361** schmilzt man zur Herstellung roter Pinkfarbkörper in erdalkalihaltigen Glasuren im Knallgasgebläse eine Mischung von 67 Tl. Knochenasche, 200 Tl. Dolomit, 50 Tl. Zettlitzer Kaolin, 116 Tl. Quarz, 93 Tl. krystallisierter Borsäure und 15 Tl. Kaliumbichromat auf; setzt man einer opaken entglasenden, krystallinischen Glasur Chromoxyd bei, so entstehen rote Chromglasuren.

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. 1912, 462** ist es notwendig, zur Erzielung eines satten, roten Pinkfarbkörpers die Masse (nach **Seger** z. B. aus 50% Zinnoxyd, 25% Kalk, 18% Flint, 4% Borax, 3% Kaliumbichromat und ev. noch 4% Bleiweiß bestehend) genügend lange bei sehr starker Hitze auszuglühen, da sogar eine 40stündige Erhitzung auf 1130° nur zu einem bräunlichen Rot unter der Glasur führte. Durch teilweise Abänderung der Glasursätze z. B. Vergrößerung des Kalkgehaltes gegenüber jenem der Kieselsäure oder teilweisen Ersatz des Zinnoxyds durch Kieselsäure oder Zirkonoxyd, ändern sich auch die Bedingungen des Entstehens der roten Glasurfarbe. Phosphorsäurezusatz scheint die Entstehung des Rot überhaupt zu verhindern.

Für Pinkglasur eignen sich nach **Sprechsaal 1912, 364** kalkreiche, borsäure- und tonerdearme aber doch relativ saure und alkaliarme Flüsse, da Borsäure und Tonerde ebenso wie Alkalien die Pinkfarbe z. T. verschlucken oder sie in Lila und Fliederfarbe umkehren. Man verwendet daher zweckmäßig einen Versatz aus 57 Tl. Borax (Krystallmehl), 35 Tl. Marmor, 114 Tl. Mennige, 90 Tl. Quarzsand und 50 Tl. krystallisierter Borsäure, wenn man es nicht vorzieht, von einem einfachen Bleifluß aus 1 Tl. Sand und 2 Tl. Mennige auszugehen.

571. Weitere rote Chromglasuren, Chromaventurin.

Chromrot kann nur in stark basischen Glasuren oder Flüssen erhalten werden, vorhandene Borsäure soll nicht als Säure wirken, die Basizität kann durch Bleioxyd bewirkt werden. Ferner soll die Brenndauer möglichst kurz sein und der Brand muß unterbrochen werden, wenn die Glasuroberfläche glatt geschmolzen ist, worauf man schnell abkühlt, um die Wirkung der Nachhitze auszuschalten. Die rote Farbe schlägt sofort nach Grün um, wenn die Glasurzusammensetzung sauren Charakter annimmt. Der rasche Temperaturwechsel verlangt eine so bedeutende Widerstandsfähigkeit des Scherbens, daß man die Chromrotgläser am besten nicht als Ware für sich, sondern nur für Zwecke der Metallverzierung herstellt. Gebrannt wird am besten in Muffeln, ähnlich wie sie in der Emailindustrie Anwendung finden. Vgl. auch die eine Ergänzung der Arbeit von **Berge** bildende Abhandlung von **E. Büttner,** der in **Sprechsaal 44, 669** über die Rolle des Chromtrioxydes in Glasuren berichtet. Dem Verf. gelangen rote Fritten am besten nach den Segerformeln



$$1—0{,}6\ SiO_2 \cdot 0{,}3—0{,}15\ CrO_3 \left\{ \begin{matrix} 0{,}9\ PbO \\ 0{,}1\ K_2O \end{matrix} \right. ,$$

wobei die Basen K_2O (MgO, CaO und BaO) nur in kleiner Menge als teilweiser Ersatz für Bleioxyd eingeführt werden können. Während Tonerde die Rotbildung in geringen Mengen nicht stört, wirken Antimon-, Arsen- und Zinnoxyd ungünstig, Wismutoxyd und noch mehr Borsäureanhydrid beeinflussen sie in gutem Sinne. Das angegebene Verhältnis 1—0,6 Kieselsäure stellt auch die Mengen dar, in der sie höchstens bzw. mindestens angewendet werden sollen.

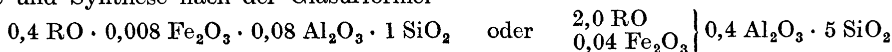
In einer Tabelle in **Sprechsaal 1913, 350** sind verschiedene hell- bis dunkelrote Steingut-Chromglasuren mit den zugehörigen Rohmaterialien und den empirischen Formeln des Farbkörpers zusammengestellt. Im allgemeinen sind die verschiedenen Chromverbindungen einschließlich des Eisenchromates verwendbar und geben leicht voneinander abweichende, aber sonst im Ton und in der Tiefe der Farben übereinstimmende Glasuren. Ein gutes Crimsonrot ergab z. B. eine Glasur, die im rohen Zustande die Zusammensetzung (0,31 CaO · 0,69 PbO) 0,09 Al_2O_3 (1,49 SiO_2 · 0,26 B_2O_3) besaß und mit Verwendung von Borocalcit hergestellt wurde. Das Auftragen der Glasuren erfolgte durch Eintauchen der trockengepreßten Ziegel und folgendes 30stündiges Brennen in einer Muffel bei 1000—1100°. Es wurde festgestellt, daß Kalk und Kieselsäure den roten Ton der Farbe unter der Glasur schützen, während ihn Alkalien nach lila verändern. Ein kleiner Boraxzusatz ändert den Farbton kaum, wohl aber schwächt Natron seine Stärke sehr ab, im Gegensatz zu den Angaben von **Purdy** und **Brown,** nach denen ein geringer Alkalizusatz die Bildung eines satten Blutrotes begünstigen.

Über rote Chromglasuren siehe auch **A. Berge, Sprechsaal 1911, 581.** Ein feueriges Zinnoberrot wird nach dem Verf. hergestellt aus einem stark basischen Fluß aus 223 Tl. Bleiglätte und 30 Tl. Sand von Hohenbocka, dem man 10—40% basisches Bleichromat zugibt. Je mehr Chromat beigegeben wird, um so mehr verdunkelt sich die Glasurfarbe von einem hellen Gelbrot in ein undurchsichtiges Dunkelkirschrot. Jedenfalls können nur basische, nicht aber Borsäure enthaltende Glasuren oder Flüsse zur Herstellung des Chromrots dienen. (In saurer Glasur wird die Farbe grün.) Die Basizität wird durch Bleioxyd bewirkt, man brennt möglichst kurz, unterbricht, wenn die Glasuroberfläche glatt ist, und kühlt schnellstens ab.

In Steingutglasuren löst sich Chromoxyd selten in größeren Mengen als 1% Cr_2O_3, während Kupferoxyd in der Menge von 3—8% und Eisenoxyd zwischen 3 und 14% von Glasuren aufgenommen werden, deren Glattbrenntemperatur 1100° nicht übersteigt. Die Abhängigkeit der Löslichkeit dieser Metalloxyde von der Zusammensetzung der Glasur erörtert **C. E. Ramsden** ausführlich in **Sprechsaal 1909, 743.**

Über die Erzeugung haarrissefreier Glasuren durch Einwirkung von Metalloxyden auf Bleiglasuren, wobei, mit dem besten Resultat beginnend, Kobalt-, Kupfer-, Chrom- usw. bis zum Natriumoxyd die besten Resultate ergaben, siehe **F. Kraye** und **A. Popoff, Sprechsaal 1911, 278.**

Die blutrote chinesische Glasur erhält man auf Grund der von **Ch. Otsuki** ausgeführten Analyse und Synthese nach der Glasurformel



$$0{,}4\ \text{RO} \cdot 0{,}008\ Fe_2O_3 \cdot 0{,}08\ Al_2O_3 \cdot 1\ SiO_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} 2{,}0\ \text{RO} \\ 0{,}04\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} 0{,}4\ Al_2O_3 \cdot 5\ SiO_2$$

aus 175 Tl. Kieselsäure, 1 Tl. Zinnoxyd, 5,4 Tl. Kupfercarbonat, 29 Tl. Bleicarbonat, 57 Tl. Calciumcarbonat, 17 Tl. Kaliumbicarbonat, 34 Tl. Natriumbicarbonat, 4 Tl. Eisenoxyd, 24 Tl. Aluminiumoxyd und 5 Tl. Magnesiumoxyd, wobei als Rohmaterial natürliche reine Tone, Feldspat, Kalkspat usw. benützt werden können. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1054.)**

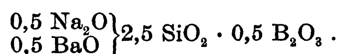
Über Chromaventurin macht **A. Wächter in Ann. d. Chem. u. Pharm. 70, 57** eingehende Mitteilungen: Man erhält eine dem Kupferaventurin ähnliche Porzellanglasur durch Vermischen eines gesiebten Breies von 31 Tl. Porzellanerde, 43 Tl. Quarzsand, 14 Tl. Gips, 12 Tl. Porzellanscherbenpulver und 300 Tl. Wasser mit einer wässerigen Lösung von 19 Tl. Kaliumbichromat, 100 Tl. Eisenvitriol, 47 Tl. Bleizucker und so viel Ammoniakflüssigkeit, bis das Eisen völlig gefällt ist. Dann entfernt man die Kali- und Ammoniaksalze durch wiederholte Behandlung mit Brunnenwasser und streicht die Glasurmasse auf den verglühten Porzellanscherben auf. Nach dem Garbrand ist die Glasur mit einer großen Menge kleiner Goldflitter durchsetzt, die, mit dem Mikroskop untersucht, als kleine sechsseitige grüne Tafeln von Chromoxyd erscheinen. Eine hellgrüne und nicht braune Glasur, in der die Krystallflitter auch in reflektiertem Lichte in ihrer natürlichen grünen Farbe erscheinen, erhält man, wenn man obige Glasurmasse mit der gleichen Menge farbloser Porzellanglasur vermengt.

Über Aventuringlasuren siehe ferner **H. Mackler, Tonind.-Ztg. 1896, 207;** vgl. auch **L. Petrik, Sprechsaal 1896, 548.**

572. Andere rote Glasuren (Kupfer, Gold u. a.).

Über kupferrote Glasuren, hergestellt in reduzierender Atmosphäre, wird von **L. Franchet,** Ref. in **Sprechsaal 1911, 49,** berichtet. Am besten gelingt das Rot mit einer Alkali-Bleiglasur, die mehr Zinnoxyd enthält wie Kupfer und beispielsweise aus 10% Bleioxyd, 3% Kupferoxyd und 8% Zinnoxyd besteh. Die Glasuren werden durch Eintauchen, besser jedoch mit dem Pinsel aufgetragen, dann wird bei geschlossenen Kapseln durchschnittlich 20 Stunden, und zwar 8—9 Stunden reduzierend und 12 Stunden oxydierend, gebrannt. Dauert die Oxydation länger als 15 Sunden, so wird ein großer Teil des Brenngutes grün. Die Abkühlung soll möglichst schnell vor sich gehen.

Zur Imitation der roten chinesischen Unterglasurfarbe frittet man nach **Seger (Keram. Rundsch. 1911, 128)** im reduzierenden Feuer 7,5 Tl. Kupferoxyd, 10 Tl. Zinnoxyd und 82,5 Tl. einer Barytglasur von der Zusammensetzung:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O \\ 0{,}5\ BaO \end{matrix}\right\} 2{,}5\ SiO_2 \cdot 0{,}5\ B_2O_3\ .$$

Die Farbe wird bis zum Fließen unter niedrig schmelzender Porzellanglasur reduzierend eingebrannt.

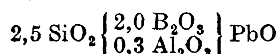
Über kupferrote und geflammte Scharffeuerglasuren siehe auch **Lauth und Dutailly, Tonind.-Ztg. 1889, 712.** Die besten Glasuren erhält man aus 40 Tl. Pegmatit, 44 Tl. Sand, 12 Tl. Kreide, 24,5 Tl. Soda, 6 Tl. Kupferoxyd und 3 Tl. Zinnoxyd oder aus 40 Tl. Pegmatit, 40 Tl. Sand, 18 Tl. Kreide, 12 Tl. calciniertem Borax und je 6 Tl. Kupfer- und Zinnoxyd.

Eine kupferrote Porzellanglasur auf Sèvresporzellan erhält man aus (%): 31,17 Pegmatit, 36,37 Sand, 12,98 Borax, 4,76 Soda, 10,39 Bariumcarbonat und 4,33 Zinkoxyd. Man mischt das Gemenge mit 5% Kupferoxyd und 2,5% Zinnoxyd und brennt in reduzierender Flamme ein. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 572.)**

Mit der von **Vogt** angegebenen Zusammensetzung aus 25 Tl. Kupferschaum, entsprechend 14 Tl. Kupferoxyd, 11 Tl. rotem Ton und 65 Tl. Kreide gelang es selten, eine rote Färbung zu erhalten, dagegen fand **Achtenhagen** in der Meißner Porzellanmanufaktur eine Zusammensetzung, mit der es gelingt, die kupferrote Unterglasurfarbe stets zur sicheren Entwicklung zu bringen. **(Tonind.-Ztg. 35, 1288.)**

Über kupferrote und geflammte Glasuren für Porzellan und ihre Herstellung siehe schließlich die ausführliche Arbeit von **H. Seger, Tonind.-Ztg. 1890, 671.**

Die Rubingläser kommen für keramische Zwecke noch nicht in Betracht, wohl aber die Purpurgläser, die man dadurch erhält, daß man das Goldpräparat (Goldpurpur) mit einem fertigen Fluß zusammenmischt und diesen dann auf dem Scherben aufschmilzt. [587.] Der Goldpurpur soll sich in diesem Falle nicht klar auflösen, sondern bleibt in dem Flusse suspendiert, zu welchem Zwecke dieser den nötigen Grad von Zähigkeit besitzen muß. Über die Herstellung der verschiedenen Fritten und über Erzeugung der verschiedenen roten Töne, Entfernung der Blaustichigkeit usw. siehe **A. Berge, Sprechsaal 1912, 406, 419 u. 435.** Ein Fluß von der Formel



$$2{,}5\ SiO_2 \left\{\begin{matrix} 2{,}0\ B_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3 \end{matrix}\right\} PbO$$

ergab z. B. mit 3 g Purpur auf 1 g Fritte bei Muffelfeuer ein vollkommen klares, tiefdunkelrotes Glas ohne jede Metallausscheidung. Ferner weist Verf. nach, daß bei Herstellung der Purpurgläser dann die feurigsten Farben entstehen, wenn man Glasflüsse wählt, die schon bei niedrigen Temperaturen gut, aber zähflüssig durchschmelzen und möglichst feine Verteilung des Goldes in der Masse bewirkt.

Zwei heute noch wertvolle, das ganze bis dahin bekannte Literaturmaterial umfassende Arbeiten über den Goldpurpur von **J. C. Fischer** und **L. Elsner** finden sich in **Dingl. Journ. 182, 31** bzw. in **Elsners Chem.-techn. Mitt. 1866/67, 128.**

Um den sich schwer absetzenden Cassiusschen Goldpurpur für die Porzellanmalerei verwenden zu können, fällt man ihn aus seiner Lösung mit Alkohol. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 666.)**

Ebenso wie in Glasmasse lassen sich auch auf Steingut mit Goldchloridlösung durch Verglühen prächtig rote Färbungen erzielen, wobei jedoch die Temperatur nicht so hoch steigen darf, daß die Goldteilchen zusammenschmelzen, weil dadurch die Farbe immer schwächer wird und schließlich vollkommen schwindet. Rosafonds und Rosapurpure erhält man, wenn man die besonders schönen Purpurkörper aus Tonerde mit einer organischen Goldlösung durch Glühen herstellt, mit einem passenden Bleifluß zusammenschmilzt und diesen einbrennt. Das Umschlagen der roten Goldfarben nach Blau wird vermieden, wenn man eine organische Silberlösung zusetzt; so lassen sich beispielsweise mit 2% Gold und 2% Silber ebenfalls schöne „Rosenpurpurfarben" oder „Rosafonds" herstellen. Zur gleichmäßigeren Verteilung der Edelmetallsalze empiehlt es sich, den Scherben vorher mit einer dünnen Gummilösung zu bestreichen und trocknen zu lassen. Diese Goldfärbungen werden übrigens durch die Gegenwart anderer Metalle, z. B. Kobalt, besonders aber Palladium sehr stark beeinflußt und unter Umständen völlig verlöscht. Der Zusatz anderer Metallsalze bewirkt häufig eine Verbesserung des Purpurtones. **(H. Roeßler, Sprechsaal 1885, 385.)**

Ein Gemisch von Kobalt- und Magnesiumoxyd gibt beim Erhitzen auf Rotglut eine mit der Glühtemperatur an Tiefe zunehmende pinkrote Farbe. In dem Maße, als der Kieselsäuregehalt steigt und jener des Magnesiumoxydes abnimmt, wird der Farbton blauer, während dieses Blau beim Ansteigen des B_2O_3-Gehaltes gegenüber Rot zurücktritt. In drei Gruppen mit wechselnden RO-, SiO_2- und B_2O_3-Mengen wurden diese Farbtonveränderungen an Glasurserien festgestellt und ebenso wurden Versuche zur Erzielung hellerer Schattierungen der rotvioletten Glasurfarbe vorgenommen. **R. T. Stull** und **G. H. Baldwin, Sprechsaal 46, 232, 223.**

Nach **H. Stein, Sprechsaal 1888, 488** läßt sich das japanische Kaga-Rot für Porzellanglasuren imitieren durch feinstes Vermahlen von 10—15 Tl. rotem Eisenoxyd, mit 90—95 Tl. eines Flusses, den man durch Zusammenschmelzen von 574 Tl. Mennige, 334 Tl. Quarz und 92 Tl. calcinierter Soda erhält.

Über Ersatz von Thiviersrot durch einen im Schwarzwald vorkommenden kräftigroten Quarz für Massen-, sowie auch Feldspatglasurenfärbung siehe **A. Herborth, Keram. Rundsch. 27, 2.**

573. Gelbe, orange, braune Glasuren und Farben.

Zur Herstellung gelber Porzellanglasuren frittet man einen Teil der Glasurmischung mit je höchstens 8 Tl. Urannitrat, verringert dementsprechend die Kreidemenge um je 4 Tl. und fügt zur Vertiefung des Tones 1,28% Manganoxyd und 0,32% Eisenoxyd hinzu. Bei einem größeren Urangehalt werden die Glasuren schwarz.

Mit einer bei SK 11 gebrannten weißen Porzellanglasur von der Zusammensetzung $0{,}2\ K_2O \cdot 0{,}2\ MgO \cdot 0{,}6\ CaO — 0{,}6\ Al_2O_3 \cdot 5{,}5\ SiO_2$ erhielt **T. Hertwig-Möhrenbach** durch einen Zufall, nämlich dadurch, daß er mit Antimonoxyd gefüllte gebrannte Porzellantassen dem Glattbrande statt dem Glühbrande aussetzte, eine durch die Dämpfe des Antimonoxyds erzeugte prächtig citronengelbe, allerdings später haarrissig werdende Glasur. **(Keram. Rundsch. 21, 277.)**

Ein Gelb für Angußmalerei unter Bleiglasur wird nach **Sprechsaal 1911, 622** hergestellt aus den beiden Farbkörpern: 350 Tl. Bleinitrat, 165 Tl. Antimonoxyd, 70 Tl. Tonerde und 500 Tl. Kochsalz oder 200 Tl. Bleioxyd, 100 Tl. Quarz, 50 Tl. Antimonoxyd und 20 Tl. Eisenoxyd; man brennt bei SK 08—06, zerkleinert, wäscht, mahlt und trocknet. Je 5—10% eines dieser Farbkörper setzt man zu der Angußmasse, die aus 30 Tl. Löthainer Ton und 70 Tl. Kapselton von Bennstädt besteht.

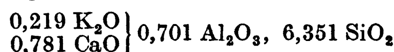
Zur Herstellung einer schwefelgelben Scharffeuerfarbe für Hartporzellan schmilzt man Cerphosphat mit basischen Flüssen, namentlich mit Kaliumbleioxyd. Die von jedem grünlichen Stich freie Fritte aus 2 KNO_3, SnO, $CePO_4$ und PbO, SnO, $CePO_4$ eignet sich in Mischung mit verschiedenen Schwermetalloxyden zur Herstellung wertvoller Orangetöne. **(Ph. Hertwig, Sprechsaal 49, 120.)**

Orangefarbene Uranglasuren erhielten **F. Binns** und **F. Little**, als sie, in der Absicht, grüne Töne auf Terrakotta im offenen Feuer ohne Kupfer und Chrom zu erzeugen, einer farblosen Zinkoxyd enthaltenden Glasur Urangelb zusetzten. **(Keram. Rundsch. 1922, 24.)**

Nach **H. Creuzburg, Dingl. Journ. 163, 449** erhält man ein schönes Schwefelgelb auf der Glasur durch Vermengen von 4 Tl. sog. Carminfluß (aus 5 calciniertem Borax, 3 calciniertem Feuerstein und 1 Mennige) mit 1 Tl. chromsaurem Barium. Diese Farbe gibt ein Grasgrün unter der Glasur, wenn man sie im Glattbrande aufschmilzt, da sich der Baryt bei der hohen Temperatur abspaltet und mit der Kieselsäure der Glasur verbindet, während die Chromsäure unter Verlust von

Sauerstoff in grünes Chromoxyd übergeht. Ein *Scharlachrot* auf der Glasur erhält man als Muffelfarbe durch Vermengen von 1 Tl. chromsaurem Bleioxyd (Chromgelb) mit 3 Tl. Mennige, doch ist diese Farbe nur dann beständig und einheitlich rot, wenn die betreffende Temperatur genau eingehalten wird; im Gutofenfeuer unter der Glasur resultiert ein schönes reines Grasgrün von sehr reinem Farbton. Deshalb eignet sich diese Porzellanfarbe zur Herstellung besonderer Effekte in der Weise, daß beispielsweise gemalte Blumen verschiedene Farben von Rot bis Gelb zeigen, je nach der verschiedenen Erhitzung einzelner Stellen. Zur Darstellung des chromsauren Baryts vereinigt man die erkalteten Lösungen von Bariumchlorid und Kaliumchromat in Wasser und wäscht den gebildeten citronengelben Niederschlag aus. Als Fluß für das Gelb dient eine verschmolzene Mischung aus 5 Tl. calciniertem Borax, 3 Tl. geschlämmtem Sand oder Feuerstein und 1 Tl. Mennige, für das Grün geschlämmter Feldspat.

Nach **Hertwig, Sprechsaal 1904, 791** erhält man ein *Molybdängelb* für Porzellanscharffeuer durch Reduktion einer Lösung von 10 g krystallisiertem, molybdänsaurem Ammon in 100 ccm heißem Wasser mit 1 g granuliertem Zink und 12 g 15,5gräd. Salzsäure. Der mit kochendem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Scherben bei 500° rauchig verglüht, dann überstreicht man die Farbe mit einer Lösung von 66,6 Tl. krystallisiertem Mangannitrat in 100 Wasser und verglüht abermals. Glasiert wird mit der Glasur



$$\left.\begin{matrix}0{,}219\ K_2O\\0{,}781\ CaO\end{matrix}\right\}0{,}701\ Al_2O_3,\ \ 6{,}351\ SiO_2$$

und bei Segerkegel 12 gebrannt. Es entsteht ein sattes Orange oder ein leuchtend schönes Gelb. vorher ist die Farbe weißlich-gelbgrün. *Beryll* gibt blaue bis hellviolette, *Zirkonoxyd* dunkelviolette Nuancen. Vgl. **Sprechsaal 1907, 415** und **Keram. Rundsch. 1910, 235.**

Verschiedene *braune* Farbkörper für Unterglasurfarben erhält man aus wechselnden Mengen Chrom, Eisenoxyd, Tonerde und Zink-, Nickel- oder Kobaltoxyd, entsprechend den Kombinationsformeln: Cr_2O_3 mit FeO (schwarzbraun), zusammen mit CoO (schwarz), $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ für dunkelbraun und in der doppelten Menge des Eisen- und Aluminiumoxydes für rotbraun. Man erhält so im *Hartporzellanfeuer* in möglichst hoher und rauchiger Flamme ein nahezu völliges Schwarz aus 76,5 Tl. Chromoxyd und 40 Tl. Eisenoxyd bzw. ein blaues Schwarz aus der Hälfte Eisenoxyd und der anderen Hälfte Kobaltoxyd. Ein echtes Braun entsteht aus 76,5 Tl. Chromoxyd, 40 Tl. Eisenoxyd und 51 Tl. Tonerde, wobei in dieser wie in allen anderen Kombinationen, die z. B. durch Zusatz von Manganoxyd bei gelindem Feuer tiefbraun werden, durch die Tonerde eine Aufhellung bewirkt wird, so daß man es in der Hand hat, alle Töne von Hellgelbbraun bis zu einem tiefen dunklen Rotbraun zu erzeugen. **(Sprechsaal 1905, 557.)**

Braune Glasuren gewinnt man ferner durch Zusatz von 4—8% Braunstein zur Glasurmasse, wobei durch Zusatz von Eisenchromat der Farbton tief und ebenso durch Zusatz von Titan und Wolfram zwar die Stärke der Farbe erhöht, in letzterem Falle aber die Durchsichtigkeit verringert wird. Der zugehörige Glasursatz soll Alkalien oder Fluorverbindungen enthalten und in reduzierendem Feuer eingebrannt werden. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 578.)**

Eine dunkelviolettbraune, durchscheinende englische Glasur für Tongeschirre bestand nach **H. Seger** aus einem gefritteten Gemenge von 28 Tl. Quarz oder Glasursand, 40 Tl. Silberglätte, 18 Tl. Pfeifenton, 9 Tl. Braunstein und 5 Tl. Kreide. **(D. Töpferztg. 1873, Nr. 5.)**

Manganoxyd oder -oxydsilicat liefer tunter Hartporzellanglasuren gelbbräunliche Färbungen. Erhitzt man jedoch nach **Th. Hertwig-Möhrenbach** Manganoxyd und -oxydoxydul (Mn_2O_3 bzw. Mn_3O_4) mit sirupöser Phosphorsäure bis zur tiefblauen Färbung, kühlt dann ab, verdünnt und neutralisiert annähernd mit Bariumcarbonat, so erhält man ein pfirsichblütrotes Pulver, das, gut ausgewaschen, bei SK 14 eingebrannt, unter Dolomitglasuren in mittelstarken Lagen ein schönes Apfelgrün ergibt. **(Keram. Rundsch. 20, 220.)**

Nach **H. Bollenbach, Keram. Zentr.-Bl. 1912, 147** liefert ein Versatz von 42 Magnesit, 30 Kreide, 112 Feldspat, 52 Zettlitzer Erde, 45 geglühter Zettlitzer Erde und 302 Quarz durch Beimengung von 29 Tl. Eisenoxyd und 6 Tl. Rutil eine schöne *braune Glasur* für *Hartporzellan*.

Über *braune* Porzellanscharffeuerfarben berichtet **Th. Hertwig in Keram Rundsch. 1911, 353.** Weiche, tief braune Farben erhält man beispielsweise aus 1 g *Cadmiumborowolframat* (spez. Gewicht 3,28) und 1 g Rosa, das sich zusammensetzt aus 0,1 g Natriumgoldchlorid, 2 g Aluminiumchlorid (trocken) im Verhältnis 100 : 126 in Wasser gelöst, 1 g Natriumwolframat (20 : 25 in Wasser gelöst) und 2 g einer wässerigen Kaliumplatinchloridlösung (0,78 in 100). Diese orangegelb-fleischfarbige Grundfarbe gibt mit 120% Natriumwolframat versetzt ein Braun, wie es die reife Buchenfrucht zeigt. Ein helleres Braun entsteht aus 3 g Natriumwolframat, 40 g Cadmiumborowolframat (spez. Gew. 3,28) und 10 g Mangannitrat im Verhältnis 80—100 in Wasser gelöst. — Die *Platinbraunfärbung* ist darauf zurückzuführen, daß Platinlösungen auf dem Porzellanscherben geglüht Platinmohr geben, das die Eigenschaft hat, mehrere 100 Raumteile Sauerstoff aufzunehmen und im Scharffeuer wieder abzugeben, wodurch dann mit *Uran*doppelsalzen sichere Braunbildung erreicht wird. Des weiteren werden die braunfärbende Wirkung von Gold mit Wolfram, die Einwirkung von Cadmiumborowolframat auf Natriumgoldchlorid, ferner auf Mangannitrat usw. besprochen, und ebenso finden sich genaue Angaben über die Doppelsalze, die aus Platin- und Palladiumchlorid mit den Chloriden von Uran, Gold, Mangan, Eisen und Aluminium entstehen. Die Chloride des Chroms, Vanadiums, Titans, Molybdäns und Wolframs fällen das Palladium nicht. Vgl. **Chem.-Ztg. 1912, 572.**

574. Grüne, blaue, violette Glasuren und Farben.

Die grünen Porzellanglasurfarben werden durch Kupfer oder Chrom erzeugt, wobei man in oxydierender Atmosphäre schmelzen muß, um eine Reduktion und damit die Bildung von Rot zu vermeiden. Alkalihaltige Massen werden so blaugrün, Kalk-, Magnesia- und Zinkglasuren reingrün gefärbt. Man rechnet mit 5% Kupferoxyd unter gleichzeitiger Herabsetzung des Kreidegehaltes oder mit 2% Chromoxyd ohne Veränderung der Kreidemenge, oder man verarbeitet Chrom und Kupfer zusammen und erhält so z. B. mit 3% Kupferchromat sehr reine Töne. Meergrüne Porzellanglasuren werden entweder durch Eisen in der reduzierenden Flamme oder mit 1,5% Kupferoxyd und 0,2% Kobaltoxyd oder 3% Kupferoxyd, 5% Eisenoxyd und 5% Zinnoxyd in oxydierender Atmosphäre erzeugt, wobei ein Zusatz von Chrom den Farbton vertieft. **(Angew. Chem. 1888, 572 ff.)**

Eine hellgrüne, dem Viktoriagrün ähnliche Unterglasurfarbe für Porzellan wird nach **Sprechsaal 1911, 622** hergestellt aus 300 Tl. Kaolin, 135 Tl. Quarz, 16 Tl. Feldspat, 38 Tl. Kalkspat, 130 Tl. Chromoxyd; nach einer anderen Vorschrift in etwas anderen Mengenverhältnissen mit 36 Tl. Eisenoxyd, 42 Tl. Chromoxyd und 10 Tl. Kobaltoxyd. Man brennt im Scharffeuer, mahlt, trocknet und wäscht.

Zur Herstellung von grüngefärbten keramischen Massen und Glasuren wird ein Farbkörper von der Zusammensetzung: 17,6 Tl. Feldspat, 6,3 Tl. Kreide, 50,5 Tl. Mennige, 11,0 Tl. Kaolin, 10,0 Tl. Ton, 4,6 Tl. Flint, 3,5 Tl. Kobaltnitrat, 10,0 Tl. und 15,0 Tl. Urannitrat, einer Mattglasur von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} 0{,}1\ K_2O \\ 0{,}2\ CaO \\ 0{,}7\ PbO \end{matrix}\right\}\ 0{,}36\ Al_2O_3 \cdot 1{,}36\ SiO_2$ zugesetzt. Glänzende Glasuren erhält man durch Zusatz von 20 Tl. Flint zu den Fritten. **(B. Radcliffe, Keram. Rundsch. 23, 48.)**

Über den Einfluß der Steingutglasurzusammensetzung auf die Entwicklung der Unterglasurfarben berichtet **K. Jacob** in **Sprechsaal 1915, 98** u. **107 (Keram. Rundsch. 22, 303).** Bei den Versuchen zur Herstellung einer guten Viktoriagrün- und Pinkrot-Unterglasurfarbe wurde festgestellt, daß die nach **Tenax** zusammengesetzte Farbe: 36 Tl. Kaliumbichromat, 12 Tl. Calciumchlorid, 20 Tl. Quarz, 20 Tl. Marmor und 12 Tl. Flußspat für Grün und (nach **Jacob**) 60 Tl. Zinnoxyd, 31 Tl. Kreide und je 3 Tl. Quarz, Kaolin, Bleichromat für Rot auf Glasuren mit 0,45 PbO, 0,40 CaO, 0,15 K_2O, 0,22 Al_2O_3, 2,72 SiO_2, 0,22 R_2O_3 (= Farbkörper) einen guten, wenn auch etwas grauen, viktoriagrünen Ton, und dieselbe Masse, jedoch mit 0,29 Al_2O_3, 2,86 SiO_2, 0,29 R_2O_3 (als Farbkörper) mit einigen Gewichtsteilen Zettlitzer Kaolin mit dem roten Farbkörper ein sehr geeignetes Pinkrot ergab. Nach **Tostmann** gibt eine Porzellanglasur von der Formel 0,30 K_2O, 0,24 CaO, 0,23 BaO und 0,23 SrO, 0,5 $Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2$ mit Pinkrot und Viktoriagrün stets sehr sichere Farbtöne.

Blaue Porzellanglasuren werden allgemein mit Kobaltoxyd erzeugt, das man den Glasuren für schwerschmelzbares Porzellan in der Menge von 15—16%, für leichtflüssiges zu 5% zusetzt. Durch gleichzeitige Verarbeitung von Manganoxyd oder Eisenoxyd, auch Chrom und Uran kann man die Töne verschiedenartig abstufen.

Von den 6 Vorschriften, die in **Sprechsaal 1911, 735** zur Herstellung deutlicher, blauer Unterglasurfabrikzeichen angegeben sind, sei folgende zitiert: 10,5 Tl. Kobaltoxyd und 12,5 Tl. Aluminiumoxydhydrat werden naß gemahlen, im Scharffeuer geglüht, dann wieder naß gemahlen, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Bei Porzellan wird die Farbe ev. mit einem Kautschukstempel aufgedruckt. Für Biskuit setzt man vorteilhaft 20% Glasur hinzu.

Das Kobaltoxyd allein hat übrigens die unangenehme Eigenschaft, beim Glühen unter Luftzutritt zunächst Sauerstoff aufzunehmen und diesen bei weiterer Temperatursteigerung im reduzierenden Feuer teilweise wieder abzugeben, wodurch sich die Farbe aufbläht und Blasen entstehen, die zerplatzen und den weißen Scherben durchblicken lassen. Man setzt daher nach **Sprechsaal 1912, 524** dem Kobaltoxyd im Verhältnis von 4 : 5 Tonerde zu, verschmilzt also z. B. nach **Sprechsaal 1912, 94** für Zwiebelmusterblau 250 Tl. Kobaltoxyd RKO, 450 Tl. reine Tonerde, 60 Tl. calcinierte schwefelsaure Tonerde, 35 Tl. Kalisalpeter im Glattofen bei SK 10—11, mahlt naß und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser, bis dieses rein abläuft (siehe auch die drei weiteren Vorschriften zur Herstellung blauer Farbkörper im Original). Bringt man den Kobaltdekor auf rohe Glasur auf, so wird das Abspringen der Kobaltfarbe häufig durch die Glasur selbst verursacht, die vor Aufbringung des Dekors zu scharf getrocknet war und dann im Ofen abblättert. Im übrigen ist größte Sauberkeit bei Herstellung dieser Dekorarbeiten erste Bedingung, da besonders Staubteilchen die Kobaltfarbe abstoßen.

Die erhaltenen Farbpulver werden den Massen (z. B. aus 420 Zettlitzer Kaolin, 162 Feldspat, 365 Quarz, 10 Marmor und 43 Glattscherben) in der Menge von 1—5% zugesetzt. Vgl. **Sprechsaal 1891, 262:** Herstellung eines fließenden Blau auf Steingut mit Kobaltoxyd.

Bei der Herstellung des Königsblaues vermeidet man die Umwandlung des Kobaltoxyduls zu Kobaltoxyd zwischen SK 09 bzw. 1—9 am besten durch Arbeiten in einem mit möglichst weitem Schornstein ausgerüstetem Brennofen mit etwas schlackender Rußstückkohle, in bis SK 1 geführtem Vorfeuer, bei stetem, vollkommenem Niederbrand, worauf man Sorge trägt, daß von SK 9 an die Glattschuren flammenfrei, ohne totes Bett zu haben, niederbrennen. Man mischt am besten die als Brennmaterial verwendete Steinkohle zur Hälfte mit Braunkohle und

vermeidet so und durch die genannten Maßnahmen das Aufkochen des Kobalts, also die Umbildung des Oxyduls zu Oxyd, die Rückbildung des ersteren unter Entweichen von Sauerstoff und zugleich die Aufnahme von Kohlenstoff und sein Entweichen als Kohlensäure. **(H. Hertwig-Möhrenbach, Keram. Rundsch. 21, 21.)**

Durch Reduktion von TiO_2 zu Ti_2O_3 erhält man ein Material, das auf Steinzeug und Porzellan ein auch bei künstlicher Beleuchtung rein wirkendes Blau und in Verbindung mit Kupferoxydulrot, Kobalt und Chrom verschiedene andere Farbtöne erzeugt. Die natürlichen Silicate des Zirkons und Berylls verhalten sich im reduzierenden Feuer bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften durchaus gleich, beide geben z. B. bei SK 10 ein von Rosa durchzogenes Violett, reines Zirkonoxyd dagegen ein tiefes Violett mit korallenroten Flecken, die nicht vermieden werden können. **(Sprechsaal 1907, 415.)**

Die Herstellung türkisblauer Scharffeuerglasuren auf Porzellan mit Verwendung des die Färbung kaum beeinflussenden und doch der Leichtflüssigkeit entgegenwirkenden Zinkoxyds an Stelle der Tonerde beschreibt **H. Hecht** in **Tonind.-Ztg. 1895, 453** u. **471.** Eine türkisblaue Glasur mit zahlreichen Haarrißverzierungen erhält man z. B. aus einem Satz, der aus 61,75 Tl. Kieselsäure, 11,66 Tl. Natron, 21,44 Tl. Baryt und 4,75 Tl. Kupferoxyd besteht und ziemlich dick auf den Scherben aufgetragen werden muß.

Ein feuriges Blaugrün als Scharffeuerfarbe erhielt **Th. Hertwig** auf Dölauer Kaolingeschirrmasse bei SK 022 aus 100 g eines Gemenges von 10 g 50gräd. Chromchloridlösung mit 4 g krystallisiertem Kobaltchlorür und 20 g einer Mischung von 20 g Aluminiumchlorid (100 : 126 in heißem Wasser gelöst), 25 g Manganonitrat (krystallisiert, mit 6 Wasser), 75 g Chromonitrat in 20 gräd. Lösung und 10 g 28 gräd. Glycerin. In feinporigem Material erscheinen die Farbtöne kräftiger, und es empfiehlt sich daher, um die farbigen Oxyde an der Oberfläche zu erhalten, weitporige Geschirrmassen mit einer Lösung von 3 g Gummi arabicum, 2 Tropfen Formalin und 0,5 g des gelbfärbenden Auramins in 100 g Wasser zu grundieren. Dextrin darf statt des Gummi arabicum nicht verwendet werden, da es den Scherben leicht zersprengt. **(Keram. Rundsch. 1912, 79.)**

Eine echte violette Farbe für Porzellan-, Öl- und Wassermalerei erhält man nach **Leykauf (Polyt. Notizbl. 1854, 192)** durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Zinnoxyd mit einer Lösung von neutralem chromsauren Kali. Der bräunliche, durchscheinende Niederschlag wird filtriert, gewaschen, getrocknet und in einem Tiegel bis zur Rotglühhitze erhitzt. Es bildet sich ein dunkelvioletter Farbenkörper, der in Glasuren das hellste Rosa bis tiefste Violett liefert. Der violette Farbenkörper ist eine chromsaure Zinnoxydverbindung und ist identisch mit der von **Malaguti** erstmalig beschriebenen Pink colour und dem sog. Mineral Lak. Vgl. **Dingl. Journ. 76, 40.**

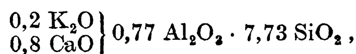
575. Graue und schwarze Glasuren und Farben.

Zur Herstellung einer silbergrauen Unterglasurfarbe für Scharffeuer SK 12 stellt man zunächst nach **Sprechsaal 1911, 383** aus 32 Tl. Braunstein, 16 Tl. Eisenoxyd, 52 Tl. Kobaltoxyd, 258 Tl. geschlemmtem Kaolin und 240 Tl. Quarzsand, die man naß zusammen mahlt, eine schwarze Farbmasse her, die getrocknet, reduzierend calciniert, gepulvert und ausgewaschen wird. 20 Tl. dieses Farbkörpers werden mit 80 Tl. weißer Porzellanmasse verrieben und in üblicher Weise als Farbe aufgetragen. Schöne graue Nuancen werden auch unter Zusatz von Platin- und Chromsalzen erhalten. Weitere 4 Vorschriften im Original.

Ein schönes Emailgrau für Majolikafarben erhält man nach **Sprechsaal 1895, 418** mit einem Mühlenversatz, der aus 710 Tl. Steingutglasurfritte, 36 Tl. Mennige, 54 Tl. Feldspat, 200 Tl. chemisch reinem Zinnoxyd und 4 Tl. Platinchlorid besteht; letzteres wird dem gemahlenen Glasurbrei in wässeriger Lösung beigegeben und mit einer Lösung von 5 Tl. Salmiak in etwas Wasser als unlöslicher Platinsalmiak ausgefällt. Durch Ersatz des Platinchlorides durch 1,2 Tl. kohlensaures Kupferoxyd und 1,2 Tl. Tonerdezinkkobaltpräparat erhält man eine blauere, durch Zusatz der nötigen Menge eines Gemisches von 80 Tl. Tonerdehydrat, 12 Tl. Zinkoxyd und 8 Tl. Kobaltoxyd eine mattblaue Farbe. Eine Vermehrung des Kupfersalzes führt zu grünen Tönen, ein schönes Türkisgrün entsteht z B. aus 1,5 Tl. des obigen Mattblausatzes mit 3,5 Tl. kohlensaurem Kupferoxyd. Die zu diesen Arbeiten verwendete Steingutglasurfritte setzt sich zusammen aus 240 Mennige, 134 krystallisiertem Borax, 175 Kreide, 136 Kaolin und 315 Quarz.

Über Verwendung von Iridium zur Herstellung rein grauer Farbtöne auf Porzellan siehe **Frick, Poggend. Ann. 31, 17** und **Dingl. Journ. 194, 163.**

Zur Herstellung von Schwarzfärbungen auf Porzellan mit Molybdän eignen sich folgende Zusammensetzungen: 1. Molybdänsaures Ammonium $(NH_4)_2MoO_4$, 1 : 3 Wasser von 80° und 13 Tl. Dextrin auf 100 Tl. Wasser. 2. 5 g molybdänsaures Ammonium werden in 50 g 80grädigem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung wird mit 10 g Salzsäure (spez. Gewicht 1,124) als Molybdänsäure gefällt, die sich im Überschuß wieder löst. 5 g Zinkmetallpulver reduzieren die Lösung zu indigoblauem, molybdänsaurem Molybdänoxyd. Man filtriert diese Fällung und gießt ohne weiteres Auswaschen nach und nach 100 g kochendes Wasser darüber. Der so wieder gelösten Fällung setzt man 20 g Glycerin von 28° Bé zu, verdampft das Wasser und fügt 5 g Dextrin bei. 3. Molybdänsaures Kali in 10 : 40 salzfreiem, destilliertem Wasser von 80° gelöst. Man glasiert nach der Formel:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}2\ K_2O \\ 0{,}8\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}77\ Al_2O_3 \cdot 7{,}73\ SiO_2\,,$$

gemischt aus 37% Pegmatit von Tirschenreuth, 19% geglühtem Quarz, 11% Kalkspat, 7% Chinaclay, bei Segerkegel 14 gebrannt, 26% Glattscherben aus Masse I, 44,9% Tonsubstanz, 27,0% Quarz (nicht zu fein gemahlen), 28,1% Feldspat.

Als Ersatz für die Metalle der Platingruppe zur Erzielung tiefgrauer bis schwarzer Farbtöne in Unterglasurfarben dient die Titansäure besonders dann, wenn sie als natürlicher, häufig recht viel Eisenoxyd enthaltender Rutil Verwendung findet. Die schönsten Töne erhält man aus Rutil und im Scharffeuer beständigen Metalloxyden auf Weichporzellan mit einem Garpunkt von SK 9—10. Titansäure bzw. Rutil lassen sich zur Erzielung olivgrüner, brauner und gelber Töne auch als Unterglasurfarbe für Steinzeug und Steingut im oxydierenden Feuer bei SK 7—9 verwenden. **(A. Berge, Sprechsaal 46, 206.)**

Nach **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 578** erhält man ein direktes Schwarz für Scharffeuerfarben auch aus Urannitrat, das man in der Menge von etwa 10% der Kalkglasurmischung, deren Kreidegehalt man um 5% vermindert, beigibt, worauf in der reduzierenden Flamme erhitzt wird; für gewöhnlich erzeugt man billigere Schwarzflüsse jedoch aus Eisenchromat, Kobaltchromat, Kobaltoxyd, Mangansuperoxyd und Eisenoxyd, die man in verschiedenen Mengen zur Erzeugung der blau-, grün- oder braunschwarzen Töne verwendet. So erhält man z. B. mit 6 Tl. Eisenchromat, 3 Tl. Kobaltchromat und 4 Tl. Kobaltoxyd blauschwarze, mit 4 bzw. 2 Tl. der ersten beiden Chromate und 4 Tl. Braunstein grünschwarze, und schließlich mit 3 Tl. Eisenchromat, 2 Tl. Kobaltoxyd, 6 Tl. Braunstein und 2 Tl. Eisenoxyd braunschwarze Töne. Die Glasuren werden vorteilhaft in dünner Schicht mit nichtgefärbter Glasur überzogen, da sonst beim Erkalten wegen des starken Oxydgehaltes leicht Ausscheidungen eintreten.

Gentele fand, daß Gemenge aus $^1/_2$ Äquivalent Chromoxyd (40 Gewichtsteile) und 2 Äquivalenten Eisenoxyd (156 Gewichtsteile), der stärksten Hitze des Porzellanofens ausgesetzt, eine zusammengesinterte, schwarze Masse geben, die zerrieben und auf verglühtes Porzellan oder Steingutgeschirr aufgetragen, nach dem Gutbrennen ein tiefes Schwarz liefern; enthalten die Gemenge mehr Chromoxyd, so geht die schwarze Farbe mehr ins Braun über. Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Glühen eines Gemenges von 1 Tl. Eisenoxyd mit $^1/_3$ Tl. zweifachchromsaurem Kali, bei der stärksten Hitze des Porzellanofens, also bei heftiger Weißglühhitze oder durch Weißglühen des braunen, gut ausgewaschenen Niederschlages, der beim Vermischen einer Lösung von neutralem chromsauren Kali mit Eisenvitriollösung entsteht. **(Dingl. Journ. 127, 442.)**

Um Porzellan schwarz zu färben, erhitzt man es nach **H. Fleißner, Sprechsaal 1910, 667** in glasiertem Zustande, luftdicht in Holzkohlenstaub eingebettet, einige Stunden. Man erhält so einen durch die Glasur hindurch tiefschwarz gefärbten Scherben, der die äußerst feine Kohlenstoffablagerung auch beim Glühen über einem Bunsenbrenner behält und erst bei stundenlangem Erhitzen im Gebläse etwas heller wird. Bei dieser Behandlung weißglühender gemalter Porzellanwaren mit Holzkohlenstaub oder Kokspulver färben sich die in der Kapsel gebrannten Zwiebelmusterstücke grau und nur das Muster selbst tiefschwarz. **(K. Schäfer, Sprechsaal 43, 711.)**

576. Beispiele zur Erzeugung von Steinzeug-(Carriès-)glasuren.

Über Steinzeugglasur für SK 4 siehe **W. Scheffer, Sprechsaal 1906, 213.**

Die Scharffeueremaillen auf Steinzeug sind nach **E. Berdel, Keram. Zentr.-Bl. 1912, 33** die schönsten Dekorationen, besonders wenn man eine Masse herstellt, die matt getönt ist und mit zartem Wachsglanz sintert. Man verschmilzt z. B. 38% Tonsubstanz, 37% Quarzsand, 25% Feldspat unter ev. Zusatz von 5—10% der Gesamtmenge an rotbrennendem Ton oder $^1/_4$% Kobalt- und $^1/_2$% Nickeloxyd u. dgl. mit oder ohne Zusatz von $^1/_2$% Flußspat zur Verbesserung der Sinterung. Um farbige, dicksitzende Glasuren aufzubringen, die nicht laufen, gut stehen und bei SK 2—4 glatt einbrennen, verschmilzt man beispielsweise 140 Feldspat, 50 Bariumcarbonat, 30 Marmor, 16 Zinkoxyd, 40 oder 25 Zettlitzer Kaolin und 100 oder 78 Quarzsand, wobei die Strengflüssigkeit durch Vermehrung von Ton oder Quarz erhöht wird. Man färbt z. B. mit 3—6% Kobaltoxyd mit oder ohne Zusatz von 3—5% Zinnoxyd. Nach **Sprechsaal 1906, 462** erhält man eine Goldunterglasurfarbe aus Halbporzellanmasse, wenn man ihr pro Kilogramm 10 g Goldchlorid, 40 g Traubenzucker und 35 g Ätznatron in sehr konzentrierten Lösungen zusetzt. Nach einem Tage ist die Ausfällung beendet und man wäscht mit Wasser aus. Weitere Vorschriften über verschiedene Angußmassen und Laufglasuren, Erzeugung von Zinkkrystall usw. im Original.

Zur Herstellung einer blutroten Glasur für Tonzeug (bei einer Gartemperatur von mehr als SK 04) fügt man einer farblosen Glasur nach **Sprechsaal 1912, 756** 5—15% eines Pinkfarbkörpers zu, der aus 10 kg Knochenasche, 70 kg Marmor, 150 kg reinstem Zinnoxyd, 5 kg Kaliumbichromat, 1 kg Borax und 55 kg Sand von Hohenbocka besteht. Die feingemahlene Mischung wird mit den gelösten Salzen eingedampft, bei SK 4—6 geglüht, ausgewaschen und mit dem Glasurversatz vermahlen. Soll die Glasur nicht wie die genannte Masse in oxydierendem, sondern in reduzierendem Feuer eingebrannt werden, so setzt man der Glasurmasse 0,5—2% Kupferoxyd und 3—4% Zinnoxyd zu, doch erfordert die Herstellung dieses Kupferoxydulrotes (Chinarot) in beiden Fällen sehr viel Erfahrung und Übung.

Eine hellbraune englische Steinzeugglasur erhält man nach **H. Schwarz, Dingl. Journ. 191, 396** durch Fällen einer Lösung von 71 g Chromalaun, 60 g mit Salpetersäure oxydiertem Eisenvitriol, 160 g Alaun und 180 g Zinkvitriol in Wasser mit einer Sodalösung.

Über die Massen und Glasuren (japanische Steinzeug-Keramik) von **Jean Carriès** siehe **Sprechsaal 1911, 111.** In dem Referat finden sich 24 Vorschriften über Herstellung der Massen und der eigentümlichen weißen und wachsartigen Glasuren, die **Carriès** aus 12 Grundbestandteilen zusammengestellt hat. Der für diese berühmten Keramiken verwandte Werkstoff war der sog. schwarze Ton von Galines, der nach der Analyse aus 36,8 Tl. feinem Quarzsand, 39,0 Tl. Tonsubstanz, 19,5 Tl. Glimmer, 4,8 Tl. Feldspat, 1,830 Tl. Eisen- und Titanoxyd zusammengesetzt ist und sich, zur Hälfte mit hartem Pegmatit von Limoges gemischt, besonders gut gießen läßt. Die Masse gibt jede Feinheit der Form wieder und liefert, bei Segerkegel 7 oder 8 gebrannt, ein grünlichweißes Steinzeug, das die Glasuren gut annimmt. Nach dem in **Sprechsaal 1911, 81** erschienenen Bericht handelt es sich in der Hauptsache um 24 verschiedene Glasuren, die auf verschiedenste Arten zusammengestellt oder je nach der Stärke des Auftrags die verschiedensten Farbtöne ergeben.

Weiße Glasuren	1	2	3	4
Kaolin	250	236	222	320
Schlämmkreide	158	178	197	200
Holzasche	109	148	187	80
Porzellanglasur	381	258	190	—
Feldspat	102	153	204	400

Glasur Nr. 1 brennt bei SK 8, Nr. 2 bei SK 7, Nr. 3 bei SK 6 und Nr. 4 bei SK 8 oder 9. Alle vier Glasuren sind auch als Malgrund zu gebrauchen.

Grüne Bronzeglasur Nr. 5: 185 Tl. Kaolin, 80 Tl. Schlämmkreide, 21 Tl. Asche, 381 Tl. Porzellanglasur, 222 Tl. harte Glasschlacke, 55 Tl. Pfeifenton, 56 Tl. Kupfercarbonat.

Cocosnußglasur Nr. 6: 170 Tl. Ziegelmehl, 165 Tl. harte Glasschlacke, 80 Tl. Schlämmkreide, 185 Tl. Kaolin, 20 Tl. Asche, 380 Tl. Porzellanglasur. Diese Glasur wird in verschiedener Stärke aufgetragen und ist an den dünnen Stellen braunrot, an den dicken graugrün.

Glasur Nr. 7 ist Nr. 6 sehr ähnlich.

Die Glasuren Nr. 8—12 bestehen sämtlich aus 700 Tl. Ton von Galines, 300 Tl. Schlämmkreide mit einem Zusatz von 100—800 Tl. Lava von Volvie. Alle fünf schmelzen bei SK 6—9.

Die Glasuren Nr. 13—16 setzen sich zusammen aus 600 Tl. schwarzem Ton von Galines und 20, 40, 60 Tl. Bariumchromat, nur Nr. 13 besteht aus 700 Tl. schwarzem Ton, 300 Tl. Schlämmkreide und 1000 Tl. Lava von Volvie. Diese vier Glasuren schmelzen bei SK 6—9 und lassen sich mit den vorhergehenden fünf Glasuren kombinieren. Alle Imitationen alter, ostasiatischer Glasuren können mit ihnen hergestellt werden. Nr. 13, dünn glasiert und mit Nr. 11 überzogen, ergibt das altjapanische Sou-Chong.

Die folgenden wachsartigen Glasuren bedürfen einer vorsichtigen und genauen Behandlung, da sie nicht zu fett und plastisch sein dürfen; sie müssen zu einem Teil gebrannt, zerkleinert und gemahlen werden, um zum Magern des noch nicht gefritteten Restes zu dienen.

Kupfergrüne Glasur Nr. 17: 370 Tl. Kaolin von Eyzies, 216 Tl. Holzasche, 230 Tl. kohlensaurer Baryt, 32 Tl. Schlämmkreide, 152 Tl. Feldspat, 60 Tl. Kupfercarbonat. An den dünnen Stellen ist diese Glasur wassergrün, an den dicken ockergelb und rostbraun. Man mischt, rührt mit Wasser an und formt eigroße Kugeln aus der Glasurmasse, die man nun bei geringer Hitze in einem unglasierten Steinzeuggefäß frittet; schließlich werden gleiche Teile roher und gefritteter Glasur in gemahlenem Zustande verwendet. Die Farbe erscheint in dünnen Lagen wassergrün.

Grüne Glasur Nr. 18 ähnelt Nr. 17, ebenso Nr. 19.

Urangelb Nr. 20: 370 Tl. Kaolin von Eyzies, 216 Tl. Holzasche, 230 Tl. kohlensaurer Baryt, 32 Tl. Schlämmkreide, 152 Tl. Feldspat, 85 Tl. orangefarbenes Uranoxyd. 1000 Tl. dieser Glasur gefrittet und gemahlen. Diese Mischung ergibt ein warmes Indischgelb.

Titangelb Nr. 21: 1000 Tl. gelbe Glasur, Nr. 20, gefrittet. 160 Tl. Kaolin von Eyzies, 240 Tl. Schlämmkreide, 20 Tl. Holzasche, 320 Tl. Porzellanglasur, 260 Tl. Lava von Volvie, 60 Tl. feingemahlener Rutil. Diese Glasur ist an den dünnen Stellen rot, an den dickeren weißgesprenkelt strohgelb.

Purpurbraun Nr. 22: 160 Tl. kohlensaurer Baryt, 190 Tl. Holzasche, 252 Tl. Kaolin von Eyzies, 36 Tl. Chromoxyd, 362 Tl. harte Glasschlacke. Diese Glasur ergibt ein purpurnes Braunrot.

Purpurbraun auf blauen Reflexen Nr. 23 ist in ähnlicher Weise zusammengesetzt wie Nr. 22 und gibt bei einem besonderen, nur durch Zufall herbeizuführenden Feuer dunkelblaue Reflexe.

Elfenbeinweiß Nr. 24 ist aus 370 Tl. Kaolin von Eyzies, 216 Tl. Holzasche, 230 Tl. kohlensaurem Baryt, 32 Tl. Schlämmkreide, 152 Tl. Feldspat, 1000 Tl. gleicher Glasur, gefrittet, zusammengesetzt und hat einen warmen, matten Elfenbeinton. Sie kann zur Aufhellung aller zur Reihe der wachsartigen Glasuren gehörenden Glasuren verwendet werden. **(Keram. Rundsch. 1911, 81.)**

Die von den Unterglasurfarben scharf zu scheidenden Smalten für salzglasiertes Steinzeug bestehen entweder aus einfachen Bleigläsern nach Art der Töpferglasuren oder aus bleifreien oder bleihaltigen Steingutglasuren, aus Alkalikalkgläsern, aus Weichporzellanglasuren oder sie

sind Schablonensmalten oder schließlich violette Mangansmalten. Für die Praxis eignen sich alle außer jenen aus bleihaltigen Steingutglasuren und aus Alkalikalkgläsern. **(E. Berdel, Keram. Rundsch. 20, 43** u. **55.)**

Die durch Einbrennen von Smalte im Salzofen hergestellten Steinzeugverzierungen zeigen häufig Fehler und Flecken, da die bei Erzeugung der Salzglasur entstehende Salzsäure aus dem Kobaltoxyd Kobaltchlorür erzeugt, das bei der Ofentemperatur flüchtig wird und sich auf anderen Stellen der Ware fleckenbildend niederschlägt. Man vermeidet diesen Übelstand durch Verwendung einer gegen Salzsäure beständigen, kieselsäurereicheren Fritte von der Zusammensetzung 0,2 K_2O, 0,2 Na_2O, 0,6 CoO, 2 SiO_2, die man durch Zusammenschmelzen von 27,6 Tl. Pottasche, 21,2 Tl. calcinierter Soda, 244,7 Tl. Kobaltoxyd und 120 Tl. Sand erhält. Diese Fritte wird dann in eine passende Glasur eingeführt. **(W. Scheffler** und **O. Gerz-Höhr, Sprechsaal 1906, 420.)**

Über Herstellung der Smalten siehe den Abschnitt „Mineralfarben".

577. Beispiele zur Erzeugung von Steingutglasuren. Steingutpastenmalerei.

Die grundlegenden Arbeiten über das Verhalten mehrerer Farbkörper unter der Steingutglasur stammen von **Gentele** und wurden in **Dingl. Journ. 135, 205** veröffentlicht. **Gentele** untersuchte vor allem verschiedene Metalloxydgemenge in ihrem Verhalten zum Feuer des Rotglutbrennofens und des Glattbrandes und den Einfluß des Kochsalzes und anderer Chlorverbindungen auf diese Metalloxydgemenge in freiem Zustand und unter der Glasur.

In **Sprechsaal 1887, 639** findet sich eine große Zahl von Vorschriften zur Herstellung transparenten farbigen Emails auf Steingut. Man stellt zunächst einen harten oder weicheren Fluß aus 30 (35) reiner Mennige, 50 (45) reinstem Quarzsand, 12 (12) Pottasche und 8 (8) Sand her und färbt beispielsweise zur Herstellung eines dunkelvioletten Emails 92,4 Tl. dieses Flusses mit 9 Tl. Manganoxyd und 0,6 Kobaltoxyd; 93 Tl. Fluß und 7 Tl. Kupferoxyd geben Türkisblau, 95 Tl. Fluß, 0,7 Kobaltoxyd und 4,3 Kupferoxyd geben Lapis-Lazulitöne usw.

In **Sprechsaal 1892, 540** sind verschiedene Sätze für Emailgläser angegeben. Man verschmilzt z. B. 100 Sand, 6 Pottasche, 10 Arsenik, 20 Mennige, 50 Bleiglasscherben, 4 Salpeter, 18 Soda, 12 Kryolith. Verschiedene andere Sätze enthalten unter ev. Wegfall der letzten 3 Bestandteile noch phosphorsaures Calcium oder Zinnoxyd oder Borax.

Zur Herstellung eines undurchsichtigen, hochstehenden Emails verwendet man nach **Sprechsaal 1890, 437** einen Fluß, der neben den entsprechenden färbenden Metalloxyden 73 Tl. Mennige und 27 Tl. Quarz enthält.

In **Sprechsaal 1912, 197** finden sich zahlreiche Vorschriften zur Herstellung prächtig gefärbter und gesprenkelter Glasuren für die künstlerische Dekoration von Majolikawaren mit einer Grundglasurmasse, die 57 Bleiweiß, 89 Feldpat, 65 Kreide, 12 Borax, 72 Quarz, 51 Borsäure, 27 Zinndioxyd und 2 Natriumcarbonat enthält. Die verschiedenen Versuche wurden mit Chrom-, Kupfer-, Silber-, Eisenoxyden usw. als färbende Bestandteile ausgeführt.

Nach **Sprechsaal 1912, 317** u. **364** setzt man zur Herstellung einer tadellosen Elfenbeinglasur der Steingutglasurmasse 1—1,5 Tl. norwegischen Rutil zu, doch ist es zweckmäßig, wenn ein Probestück Grünfärbung zeigen sollte, den Rutil vor seiner Verwendung mit etwas Eisenoxyd zusammen zu fritten und dann naß zu mahlen. Man kann zu demselben Zweck der Herstellung einer Elfenbeinglasur auch das teuere Uranoxyd verwenden oder die Masse selbst statt der Glasur mit einem Gemenge von 1—2 % Eisenoxyd und ebensoviel Rutil färben, worauf man das Stück einfach mit farbloser transparenter Glasur überzieht.

Über Herstellung mit Gold gefärbter Steingutglasur siehe **H. Hecht, Tonind.-Ztg. 1891, 694.** Vgl. ferner **P. Hermann, Sprechsaal 1895, 1284:** Über kupfergrüne Steingutglasur.

Bei der Pastenmalerei auf Steingut handelt es sich um die regellose Umrißeinfassung von Zeichnungen, die sich über eine große, aus einer Mosaik von Einzelfliesen gebildete Fläche erstrecken. Die Einfassung läßt die Konturen des Bildes kräftig hervortreten und bewahrt die leichtflüssigen Steingutglasuren vor dem Ineinanderfließen. Die zur Einfassung benutzte Paste muß in dicker Lage auf dem unglasierten, gutgebrannten Steingutscherben festsitzen, so daß dazwischengelegte farbige Glasuren auseinandergehalten werden. Man verarbeitet z. B. ein Gemenge von 3 Tl. Steinzeugglasur und 1 Tl. Steingutfritte. Die Steinzeugglasur hat die Zusammensetzung: 3,85 SiO_2, 8,5 Al_2O_3, 0,5 CaO, 0,2 MgO und 0,3 K_2O. Die Steingutfritte: 0,4 B_2O_3, 1,5 SiO_2, 0, 2Al_2O_3, 0,5 PbO, 0,2 CaO, 0,2 Na_2O und 0,1 K_2O. Eine mit Erfolg verwendete Einlageglasur enthielt 0,4 B_2O_3, 2 SiO_2, 0,3 Al_2O_3, 0,4 PbO, 0,2 CaO und je 0,2 K_2O nnd Na_2O. Zur Herstellung derselben werden eingeschmolzen 71,20 Tl. Feldspat, 76,40 Tl. krystallisierter Borax, 15 Tl. Marmor, 91,33 Tl. Mennige, 5,80 Tl. Zettlitzer Kaolin, roh, 26 Tl. Sand von Hohenbocka. Zur Mühle kommen: 240,18 Tl. obiger Fritte, 40 Tl. Feldspat, 5 Tl. Marmor, 20 Tl. Zettlitzer Kaolin, 10 Tl. Sand von Hohenbocka. Aus dieser farblosen Glasur erhält man die halbmatten Glasuren nach folgenden Versätzen: a) 10,00 g farblose Glasur, 0,05 g Molybdänsäureanhydrid, 0,10 g Kobaltoxyd, 0,10 g Chromhydrat, 0,05 g Metazinnsäure, 0,80 g Rutil, zusammen 11,10 g. b) 10,00 g farblose Glasur, 0,10 g Molybdänsäureanhydrid, 0,20 g Eisenoxyd, 0,10 g Rutil. c) 10,00 g farblose Glasur, 0,010 g Molybdänsäureanhydrid, 0,20 g Kupferoxyd, 1,00 g Rutil, zusammen 11,30 g. d) 10,00 g farblose Glasur, 0,10 g Molybdänsäureanhydrid, 0,20 g Kobaltoxyd, 1,00 g Rutil. Die Pasten sitzen fest auf unglasiertem, gut gebranntem Scherben, haften auch bei Silberschmelzhitze und lassen sich zugleich mit den

farbigen Glasuren auftragen, um mit ihnen fertig gebrannt zu werden. Versätze für zwei erprobte tiefdunkle Pasten sind: 1. 10 Tl. farblose Paste (gemischt aus Steinzeugglasur und Steingutfritte = 3 : 1), 0,3 Tl. Kobaltoxyd, 0,1 Tl. Chromoxyd, 0,1 Tl. Kupferoxyd, 0,1 Tl. Manganoxyd, zusammen 10,6 Gewichtsteile. 2. 10 Tl. farblose Paste wie oben, 0,5 Tl. Kobaltoxyd, 0,1 Tl. Chromoxyd, 0,1 Tl. Kupferoxyd, zusammen 10,7 Gewichtsteile. Die Paste wird mit dem Pinsel aufgetragen, als Malmittel verwendet man Glycerin oder Dextrin. Das Auftragen der Glasuren erfolgt nach Festlegung der Zeichnungsumrisse. Die Zahl der Farbeneffekte läßt sich durch Einführung anders färbender Oxyde beliebig vermehren. **(E. Büttner, Sprechsaal 1910, 179.)**

Über die Herstellung der Flowing colours, d. s. die für Steingut angewendeten Unterglasur-Kobaltdekors, siehe die Abhandlung in **Glasind. 1913, Heft 51 u. 52, 1914, Heft 1.**

Diese Flowingcolours (blauer Druck mit Übergängen an den Rändern in die weiße Glasur) werden besonders schön auf dem englischen, dem sog. Beinporzellan, lassen sich jedoch auf echtem Porzellan nicht erzeugen, da die Chlorverbindungen (Kochsalz, Chlorblei), die man auf den Boden der Brennkapseln bringt, sich weit früher verflüchtigen, ehe die schwerflüssige, bleifreie Glasur schmilzt.

578. Ziegeltonglasuren. Antike Töpfereierzeugnisse.

Es gibt Ziegeltone, die durch ihre Beschaffenheit und bevorzugte Zusammensetzung das Ausgangsmaterial für kunstkeramische Zwecke bilden können. Die Verwendung solcher Tone für den genannten Zweck beschreibt **H. Stein** in **Keram. Rundsch. 1914, 197.** Die Gegenstände wurden aus einem in der Nähe von Regensburg hergestellten, feinen Sand enthaltenden Ton erzeugt, der die Eigenschaft hat, sich schön rot zu brennen und Glasuren willig anzunehmen. So eignen sich z. B. Rohglasuren entsprechend der Formel $RO \cdot 0{,}04 - 0{,}077\ Al_2O_3 \cdot 1{,}35 - 1{,}023\ SiO_2$, bestehend aus 20 bzw. 173 Tl. Quarzsand, 66 bzw. 760 Tl. Mennige und 7 Tl. Feldspat bzw. 67 Tl. Zettlitzer Kaolin, mit einer Fritte aus 50 Tl. Quarzsand und 134 Tl. Mennige, die dem Glasurgemenge von 15 Tl. des Kaolins mit 9 Tl. Quarzsand in der Menge von 181 Tl. zugesetzt wird. Die farbigen Grundglasuren werden dann aus rund 93 Tl. des farblosen Glasur, 2—5 Tl. Kaolin und rund 5 Tl. Kobalt-, Eisen-, Nickel-, Kupferoxyd usw. bereitet. Man verdünnt diese zu dunklen Glasuren zur Gebrauch mit farbloser Glasur bzw. mischt sie in dem gewünschten Sinne untereinander. Für die genannte Frittenglasur ersetzt man ein Drittel der Mennige des Frittenversatzes durch das betreffende färbende Metalloxyd und erhält so Hunderte von Farbtönen, wenn man 59 Tl. Quarzsand, 90 Tl. Mennige und etwa 25 Tl. des betreffenden Metalloxydes vermahlt. Mattglasuren erhält man durch bedeutend gesteigerten Kaolinzusatz. Statt mit Glasuren kann man die Masse auch mit farbigen Pasten, die als Engoben oder Malerei aufgetragen werden, bekleiden, wobei die Paste aus Lischwitzer Ton außer 10% Glasur noch die entsprechenden Unterglasurfarben beigemengt erhält. Weitere Einzelheiten über die Herstellung stark schwindender Überfangglasuren, über die galvanische Umkleidung der Ziegeltonfabrikate mit Metallen, über die Gewinnung opaker Glasuren, z. B. durch Mischung einer schwerflüssigen Schmelzglasurmasse aus 80 Tl. eines Äschers, erhalten aus 50 Tl. Blei und 25 Tl. Zinn, 30 Tl. Kochsalz, 20 Tl. Borax, 80 Tl. Quarzsand und 12 Tl. Mennige, usw. finden sich im Original.

Für die Herstellung farbiger Töpferglasuren verwendete **Hecht** nach der Segerschen Methode Farbkörper, in denen das Flußradikal zur Hälfte durch die äquivalente Menge eines färbenden Metalloxydes ersetzt wurde, kombinierte also nach der Formel



$$(0{,}05\ Na_2O;\ 0{,}1\ CaO;\ 0{,}05\ BaO;\ 0{,}3\ PbO;\ 0{,}5\ MO)\ 0{,}3\ Al_2O_3 + 2{,}4\ SiO_2 \cdot 0{,}6\ B_2O_3$$

einen Versatz von 19,1 Tl. Borax, 10 Tl. Marmor, 9,8 Tl. Witherit, 69 Tl. Mennige, 77,7 Tl. Kaolin, 108 Tl. Sand und 62 Tl. Borsäure, je nach der gewünschten Färbung mit z. B. (MO) 40 Tl. Eisenoxyd, 38 Tl. Manganoxydoxydul, je 37—39 Tl. Nickel-, Kobalt-, Chromoxyd oder Kupferoxyd oder schließlich mit 72 Uranoxyd und erhielt so durch Mischen von 1 Tl. Farbkörper mit 1—5 Tl. farbloser Glasur bei Silberschmelzhitze in der Muffel glänzend aufschmelzende, gefärbte Glasuren. **(Tonind.-Ztg. 1892, 153.)**

Im Münchner Klima haben sich auf Ziegelmassen aus je 1 Tl. Letten und Sand und $^1/_2$ Tl. rotem Lehm oder aus gleichen Teilen Mergel, Alaunerde, Kreide und Sand Glasurmassen aus 12 Tl. Bleiasche, 4 Tl. Silberglätte, 3 Tl. Sand, 4 Tl. Alaunerde, 2 Tl. Kochsalz, 3 Tl. gestoßenem Glas und 1 Tl. Salpeter bzw. 16 Tl. Bleiglätte, 5 Tl. Sand, 4 Tl. gestoßenem Glas und 1 Tl. roter Erde, gefärbt mit 5—25% Braunstein, 2,5% Kupferasche, etwas Kobaltoxyd bzw. 5% Antimon für violett- bis dunkelviolettbraune, dunkelviolette, grüne, hellblaue bzw. goldgelbe Töne gut bewährt. **(D. Ind.-Ztg. 1865, Nr. 26.)**

Über die Farben der persischen oder rhodoser Fliesen und ihre Nachahmung siehe **Lindhorst, Tonind.-Ztg. 1879, 311.**

Zur erfolgreichen Imitation der grünlich-blauen Ziegelemail eines Scherbens aus einer alten Moschee in Samarkand wurden bei etwa 850° 17,5 Tl. Feldspat, 19,5 Tl. Soda, 9 Tl. Kreide, 3 Tl. Magnesit, 2,5 Tl. Kupferoxyd, 7 Tl. Bleioxyd, 35 Tl. Glasurstand und 6,5 Tl. Zinnoxyd eingefrittet. **(Tonind.-Ztg. 37, 1557.)**

Nach Untersuchungen von **H. Seger** hatte der Ton gewisser alter persischer Fayencen die Zusammensetzung: 66,8 Tl. Tonsubstanz, 2,5 Tl. kohlensaurer Kalk, 22 Tl. Sand und 8,6 Tl. Feldspatreste; die zugehörige türkisblaue, undurchsichtige Glasur bestand aus 43,7 Tl. Kiesel-

säure, 2,8 Tl. Tonerde, Spuren Eisenoxyd, 25,5 Tl. Bleioxyd, 10,3 Tl. Zinnoxyd, 5 Tl. Kupferoxyd, 0,8 Tl. Kalk, 0,17 Tl. Magnesia, 8,62 Tl. Natron und 3,74 Tl. Kali. **(Tonind.-Ztg. 1886, 287.)**

Altorientalisches, türkisblaues Email auf einem Ziegel, der aus rund 60 Tl. Kieselsäure, 14 Tl. Calcium-, 4 Tl. Magnesiumoxyd, 18 Tl. Eisen- und Aluminiumoxyd bestand, hatte nach Untersuchungen von **J. Boeck** die Zusammensetzung: 53,53 SiO_2; 3,51 CuO; 17,9 PbO; 3,0 CaO; 0,33 MgO; 6,86 SnO_2; 3,51 K_2O; 7,27 Na_2O; 3,11 Fe_2O_3 und Al_2O_3. **(Journ. f. prakt. Chem. 40, 158.)**

Zur Nachahmung der blauglasierten antiken ägyptischen Statuetten aus Sandmassen brannte **Le Chatelier** eine Mischung von 10 Tl. plastischem Ton, 30 Tl. gemahlenem Sand und 60 Tl. Sand von Fontainebleau, die durch Anrühren mit 13% Wasser gießbar gemacht wurde. Die Glasur, die dem alten Original vollständig entsprach, wurde aus gleichen Gewichtsteilen feingemahlenen Quarzsandes und blauen Glases von der Zusammensetznng 4 SiO_2 · 0,33 CuO · 0,67 Na_2O erzeugt. Das Verhältnis zwischen Kupfer- und Siliciummenge muß sehr genau innegehalten werden, da bei geringer Erhöhung des Kupfergehaltes rasch Grünfärbung eintritt, auch ist es wichtig, den zunächst matten, bei 1000° gebrannten Überzug znr Glasierung mit Sodalösung nur kurze Zeit auf höchstens 800°, den Schmelzpunkt des Natriumcarbonats, zu erhitzen, da sonst die Glasur wieder verschwindet. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 521.)**

Über farbige Terrakotten, hergestellt durch Auftragen von Schwermetallnitraten in Verbindung mit einem Flußmittel, ferner mit Blei und etwas Gummi arabicum auf den rohen Scherben und Einbrennen bei 900—1000°, berichtet **H. Herborth** in **Keram. Rundsch. 1919, 418.**

Glas und Keramiken metallisieren, ätzen, verzieren.

579. Literatur und Allgemeines über Glasverspiegelung. Mechanische Verfahren, Unterlagen.

Cremer, F., Die Fabrikation des Silber- und Quecksilberspiegel. Wien und Leipzig 1904. — Sherard Cowper Coles, Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel. Übersetzt von E. Abel. Halle 1904. — Ferner die betreffenden Kapitel in den genannten Handbüchern über Glasverarbeitung.

Untersuchungen über Silberspiegel stellte V. Kohlschütter an und berichtet über die Ergebnisse in Liebigs Ann. 1911, 86.

Über systematische Glasversilberungsversuche siehe die tabellarisch angeordneten Untersuchungsergebnisse von **A. Silvermann** und **P. D. Neckermann, Sprechsaal 52, 78.**

Die Metallisierung bzw. Verspiegelung von Glas und Keramiken kann erfolgen: 1. auf nassem Wege durch Reduktion von Metallsalzlösungen, besonders angewandt zur fabrikatorischen Herstellung der Glasspiegel; 2. durch Amalgamations- oder Pastenmetallisierung; 3. durch Ausgießen geschmolzenen Metalles auf die heiße Glas- oder Porzellanfläche; 4. durch Metallzerstäubung oder -verdampfung; 5. auf galvanischem Wege durch Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge auf der leitend gemachten Unterlage; 6. durch Einbrennen von Edelmetallpräparaten, besonders angewandt zur Vergoldung des Porzellans; 7. durch Aufreiben von Metallen, besonders Aluminium, zur Erzeugung der Moserschen Hauchfiguren. Die ursprünglichste Methode der Glasverspiegelung war die Zinnamalgamierung. Die Verfahren waren teuer und wegen des Arbeitens mit Quecksilber in höchstem Grade gesundheitsschädlich für die Hersteller. Die fabrikatorisch fast ausschließlich geübte Art der Silberverspiegelung beruht heute auf der Reduktion von Silbernitrat zu metallischem Silber, das sich auf der reinen Glasoberfläche als glänzender dünner Niederschlag absetzt. Neuerdings ist die Amalgam- und mehr noch die Pastenverspiegelung für Spezialzwecke wieder aufgenommen worden.

Bei der Herstellung der Silberspiegel kommt es darauf an, daß sich das Silber als zusammenhängende Schicht niederschlägt und nicht in Form von Flittern zur Abscheidung gelangt. Es empfiehlt sich daher, auf der Glasscheibe zunächst eine unsichtbare Silberschicht niederzuschlagen, die dann als kolloidale Keimschicht wirkt und die Abscheidung des Silbers in der gewünschten Form begünstigt. Ähnlich soll man auch bei der Naßvergoldung des Glases verfahren. **(K. Arndt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 681.)**

Über das Wrightsche Verfahren der Verspiegelung glatter Flächen durch Verflüchtigung von Metallen unter dem Einflusse eines starken elektrischen Stromes im luftverdünnten Raum siehe **Chem.-Ztg. 1878, 80.**

Ein Metallverspiegelungsverfahren, beruhend auf der Zerstäubung von Edelmetallen, die als Kathoden im evakuierten Glasraum in geeignete Lage zu der zu verspiegelnden Glasplatte gebracht werden, ist in **D. R. P. 82 247** beschrieben.

Vgl. auch Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege durch Metallzerstäubung auf eine unter der Kathode angebrachte Glasplatte nach **D. R. P. 85 435.**

Die Erzeugung spiegelnder Metallniederschläge durch Kathodenzerstäubung in einer Edelgasatmosphäre ist in **D. R. P. 258 957** beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung hochglanzspiegelnder Metallflächen im Vakuum oder unter Ausschluß chemisch mit dem Metall reagierender Gase ohne mechanische Politur ist dadurch gekennzeichnet, daß Metalldämpfe rein thermisch ohne elektrischen Entladungsvorgang erzeugt

und auf einer als Unterlage für den Spiegel bestimmten Fläche niedergeschlagen werden. **(D.R.P. 258 409.)**

Über Herstellung von mit Metall überzogenen Glastafeln durch Aufgießen flüssigen Metalles auf die erhitzte Glasplatte und folgendes Pressen siehe **D. R. P. 103 586.**

Zur Herstellung von Metallspiegeln fällt man auf einer Form aus einer Metallsalzlösung eine Metallschicht, die durch ihre Berührung mit der Form eine spiegelnde Fläche erhält. Versieht man nun die Metallschicht mit einer aus Zement bestehenden Unterlage, so kann man nach dem Trocknen des Zementes das Ganze von der Form abheben. Die Verstärkung der etwa aus Silber bestehenden Metallschichte durch Kupfer erfolgt dann wie üblich auf elektrolytischem Wege. **(D. R. P. 64 197.)**

Bei der Herstellung von Metallspiegeln soll es sich nach **D. R. P. 73 825** empfehlen als Unterlage für die spiegelnde Metallschicht statt Schellack Gips zu verwenden, den man nach seinem Erhärten mit Schellacklösung oder Paraffin imprägniert; diese Unterlage läßt sich mit der Metallschicht leicht von der Form abheben.

Über Herstellung unzerbrechlicher Celluloidspiegel siehe **D. R. P. 58 500.**

Eine Vorrichtung zum Verspiegeln von Glastafeln auf nassem Wege ist in **D. R. P. 199 115** beschrieben. Vgl. die Vorrichtung zum Versilbern der Innenwandung Dewarscher doppelwandiger Gefäße nach **D. R. P. 277 814.**

Ältere Methoden zum Niederschlagen metallischer Verzierungen auf Glas und Porzellan finden sich von **P. Weißkopf** beschrieben in **Sprechsaal 1875, 109.** Vgl. das Verfahren der Versilberung von Ton- und Steinwaren nach **Becker, Dingl. Journ. 147, 214.**

580. Liebigs Verfahren und seine Abänderungen.

Die ursprünglich von **Liebig** angegebene Vorschrift zur Herstellung der Silberlösung lautet: Man löst 1 Tl. salpetersaures Silberoxyd in 20 Tl. destilliertem Wasser, versetzt mit Ammoniaklösung bis der entstandene Niederschlag sich eben wieder gelöst hat, fügt 45—50 Tl. Natronlauge vom spez. Gewicht 1,03 zu, löst den entstandenen Niederschlag wieder in Ammoniak, fügt zur Bindung des Ammoniaks bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages einige Tropfen Silberlösung hinzu und verdünnt auf 150 Tl.

Liebig modifizierte später sein Glasverspiegelungsverfahren, und zwar besonders die Mengenverhältnisse der wirksamen Lösungen und ihrer Bestandteile (vgl. die Originalpublikation in **Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. V, 257)** und in dieser abgeänderten Art wird die Methode im allgemeinen heute noch ausgeführt. Eine genaue Beschreibung findet sich z. B. in der Beilage zur **Münchn. Allgem. Ztg. 1860, 4140 u. 4155.**

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 2** veröffentlicht **E. Lenk** eine Anzahl unveröffentlichter Briefe Liebigs über Herstellung der Silberspiegel mit Originalvorschriften.

Beim Ersatz der Natronlauge gegen andere alkalisch wirkende Mittel arbeitet man wie folgt: In der Lösung von 50 Tl. Traubenzucker in 5000 Tl. Wasser löscht man nach und nach 20 Tl. frisch gebrannten, möglichst reinen Ätzkalk unter gelinder Erwärmung und filtriert unter Luftabschluß. Ferner löst man 7 Tl. Höllenstein in 150—160 Tl. Wasser auf, und versetzt die Lösung tropfenweise so lange mit Ätzammoniakflüssigkeit, bis der braune Niederschlag wieder verschwunden ist; ein kleiner Überschuß von Ammoniak, welcher der Entstehung eines reinen Silberniederschlages hinderlich ist, wird durch einige Tropfen salpetersaurer Silberlösung beseitigt. Man vereinigt dann 1 Volumen Silberlösung mit 6 Volumen oder überhaupt so viel Traubenzucker-Kalklösung, daß die Mischung braunschwarz wird, und verwendet die Lösung zur Versilberung der vorher mit Kali- oder Natronlauge gereinigten, mit destilliertem Wasser gut abgespülten Glashohlgefäße oder Planspiegel. Statt des Traubenzuckers verwandte **L. Hill** Mannit und andere Zuckerarten. **(Dingl. Journ. 140, 75, 204.)**

Nach einer anderen Vorschrift von **J. E. Pratt, D. Ind.-Ztg. 1877, 478** verspiegelt man Gläser durch Auftragen einer ersten Lösung von 1 Tl. Zinnchlorür in 100 Tl. destilliertem Wasser, worauf man eine Lösung von 2 Tl. Ammoniumoxalat, 4 Tl. Traubenzucker, 1 Tl. Kalk und 1 Tl. Cyankalium in 1000 Tl. Wasser aufgießt und nach dem Trocknen schließlich mit der üblichen Silbernitrat-Ammoniak-Weinsäurelösung behandelt.

Ein etwas modifiziertes Verfahren der Versilberung nach **A. Martin** ist in **Dingl. Journ. 169, 142** beschrieben. Zur Herstellung der Reduktionsflüssigkeit kocht er eine Lösung von 25 g weißem Kandiszucker in 200 g destilliertem Wasser nach Hinzufügung von 1 ccm 36gräd. Salpetersäure 20 Minuten, fügt 50 ccm Alkohol hinzu und füllt auf 500 ccm auf.

Nach seiner verbesserten Vorschrift bediente sich **Martin, Dingl. Journ. 191, 43** zur Glasversilberung folgender 4 Lösungen: 40 g Silbernitrat in 1 l Wasser, 70 ccm 24 gräd. Ammoniak in 1 l Wasser, 40 g carbonatfreies Ätzkali in 1 l Wasser und schließlich einer Lösung, die man erhält, wenn man 25 g Zucker in 250 g Wasser löst, 3 g Salpetersäure hinzufügt, 10 Minuten kocht, der erkalteten Invertzuckerlösung so viel der Kalilaugenlösung zufügt, daß sie noch schwach sauer bleibt und schließlich 50 ccm Alkohol und so viel Wasser zusetzt, daß das Vol. der Lösung $^1/_2$ l beträgt. Die Ausführung des Verfahrens der Versilberung ist in der Originalarbeit **(Dingl. Journ. 169, 142)** genau beschrieben.

Ein billiges Glasversilberungsverfahren mit Krümelzucker (erhalten durch Behandlung von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure und Neutralisieren mit Kreide) als Reduktionsmittel wurde von **J. Löwe** in **Dingl. Journ. 140, 204** veröffentlicht.

Eine ausführliche Beschreibung der Glasverspiegelungsmethode mit alkalischer Milchzuckerlösung als Reduktionsmittel nach **Browning** findet sich in **Dingl. Journ. 183, 147.**

Nach dem Verfahren von **Kayser** bereitet man die Silberlösung durch tropfenweises Zusetzen einer 20proz. Silbernitratlösung (aus 10 g $AgNO_3$) in destilliertem Wasser zu einer gleichen Silbernitratlösung, die man bis zur Klärung mit reinem Ammoniak versetzt hatte. Die schwach opalescierende Flüssigkeit wird dann mit destilliertem Wasser auf 1 l verdünnt und zur Klärung filtriert. Die Reduktionsflüssigkeit erhält man in der Weise, daß man zu einer Lösung von 20 g Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat) und 20 g weißem Kandiszucker in 200 ccm destilliertem Wasser eine Lösung von 4 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser zusetzt, eine halbe Stunde siedet, kalt auf 1 l verdünnt und filtriert. Zur Verspiegelung werden nun die möglichst sofort von der Erzeugungsstätte genommenen Glastafeln nach sorgfältigem Polieren und Waschen in einem staubfreien, 25—30° warmen Raume mit dem Gemisch gleicher Teile der beiden Lösungen übergossen, worauf man die in etwa 15—20 Minuten verspiegelten Flächen wiederholt mit 30° warmem destillierten Wasser wäscht, sie trocknet, mit einem Sprit-Schellacklack überzieht und schließlich noch eine, z. B. mit Chromgelb gefärbte Schutzschicht auflegt. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 541.)**

Nach **F. L. O. Wadsworth, Zeitschr. f. Instr.-Kunde, Berlin 1895, 22** verfährt man in folgender Weise: Man löst 90g Zucker in 1l destilliertem Wasser, fügt 175 ccm Alkohol und 4ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,22) zu und läßt mindestens eine Woche lang stehen. Zur Herstellung der Silberlösung verwendet man je nach der Größe des Spiegels verschiedene Mengen von Silber; der Ansatz für einen Spiegel mit einem Durchmesser von 30ccm und einem Flächeninhalt von 707qcm besteht z. B. aus 15g Silbernitrat, 7,5g Ätzkali, 12ccm Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gewicht 0,88 und 50 ccm Wasser. (Weitere Beispiele im Original.) Man löst Silbernitrat und Ätzkali gesondert, jedes in etwa 100ccm Wasser auf je 1g des Materials, gießt zur Silberlösung die Hälfte der Ammoniakflüssigkeit, während man ihren Rest mit der fünffachen Wassermenge verdünnt und der Silberlösung solange beigibt, bis der Niederschlag eben aufgelöst wird; dann fügt man die Ätzkalilösung hinzu, mischt tüchtig durch und löst durch Zugabe der Ammoniakflüssigkeit einen etwa gebildeten Niederschlag beinahe wieder auf. Die Flüssigkeit soll nunmehr leicht bräunlich gefärbt sein, man läßt 5 Minuten stehen, filtriert und versetzt mit der erforderlichen Menge der Zuckerlösung, dann gießt man die Versilberungsflüssigkeit in eine passende Schale, in der sich der Spiegel mit der zu spiegelnden Fläche nach oben befindet und kann nach 10—15 Minuten dauernder Einwirkung bei 20° den fertigen Spiegel aus der Flüssigkeit entfernen; er wird sodann gewaschen, mit einem reinen baumwollenen Tuch kräftig abgerieben, bis der weißliche Niederschlag auf der Versilberungsfläche entfernt ist, und getrocknet. Besonders wichtig ist die gute Reinigung der zu versilbernden Fläche zuerst mit heißer, starker Seifenlösung, dann nach dem Waschen mit starker Salpetersäure und schließlich mit starker Ätzalkalilösung. Sehr große Spiegel müssen zur völligen Reinigung der Glasfläche nach der Salpetersäure- und Ätzkalibehandlung mit Kalk völlig rein und trocken gerieben und dann von neuem in Wasser gespült werden, bis destilliertes Wasser gleichmäßig von der ganzen benetzten Fläche abfließt. Am besten verwendet man diese Glasflächen direkt als Boden für die Versilberungsgefäße und umgibt die Glasränder einfach mit einem Paraffinpapierrand, den man mittels heißen Eisens anklebt. Über die Modifikation des Verfahrens von **Brashears** siehe die Originalarbeit.

Nach einer neuzeitlichen Arbeitsweise behandelt man das sorgfältig gereinigte Glas, z. B. zur Spiegelversilberung für Reflektoren, in folgender Weise: Man versetzt 90% einer Lösung von 3 g Silbernitrat in 55 g Wasser tropfenweise mit Ammoniak, bis der entstehende braune Niederschlag wieder verschwindet, fügt eine Lösung von 3 g mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat in 55 g Wasser und dann den Rest der Silberlösung tropfenweise zu, bis eine strohgelbe Färbung entsteht. Zu diesem Gemisch setzt man 15 g einer Lösung von 50 g reinem Hutzucker, 2,5 g Salpetersäure, 90 g Alkohol und 30 g Wasser bis zur Schwarzfärbung und verdünnt mit Wasser, bis die Flüssigkeit das zu versilbernde Glas völlig bedeckt. Durch wiegendes Bewegen des Gefäßes wird das Silber sichtbar, worauf man die versilberte Platte herausnimmt, spült, trocknet und die trockene Silberschicht mit feinem Waschleder und Polierrot kreisförmig poliert. **(J. E. Mellish, Sprechsaal 1919, 46.)**

581. Andere ältere Verspiegelungsverfahren.

Nach **J. Schnauss, Phot. Archiv 1860, 230** überzieht man die innere Fläche kleiner, gereinigter Hohlspiegel, um sie zu versilbern, mit Jodkalium, füllt das Glas mit Silbernitratlösung, entfernt das Silberbad nach Bildung des Jodsilbers, bringt die Schale einige Sekunden an das Tageslicht und füllt nun rasch mit etwas verdünnter Eisenvitriollösung nach. Es erfolgt augenblicklich Reduktion und man kann die nunmehr versilberte, gewaschene, an einem warmen Orte getrocknete Schale mit Baumwolle vorsichtig nachpolieren.

Nach **R. Unger, Dingl. Journ. 157, 78** bedient man sich zur Versilberung als Reduktionsflüssigkeit einer alkoholischen Tanninlösung.

Über Glasversilberung mit Verwendung einer Auflösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Morphin als Reduktionsmittel für die Silberlösung siehe **Dingl. Journ. 167, 155.**

Eine einfache Methode der Glasversilberung gibt **R. Böttger** in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1879, 545** an. Bestreicht man nämlich ein gereinigtes Hohlglas innen mit einer Silberlösung, die mit einigen Tropfen einer Lösung von Schießbaumwolle in Natronlauge ausgefällt wurde, und

erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbad auf etwa 96°, so erscheinen die Innenwände des Hohlglases in kurzer Zeit vollkommen gleichmäßig versilbert.

Auch **Delamotte** und **de la Maisonfort** verwendeten nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 889** in Anlehnung an das Vohlsche Verfahren, **Dingl. Journ. 112, 237** zur Versilberung von Glas neben der üblichen ammoniakalischen Silbernitratlösung ein Reduktionsmittel, das aus einer Lösung von 20 g Schießbaumwolle und 100 g Kali- oder Natronlauge in 200 ccm Wasser bestand.

Nach **Böttgers** Angaben in **Jahr.-Ber. d. Frankf. physik. Ver. 1876/77, 164** **arbeitet man folgendermaßen: Man löst fein verteiltes, in destilliertem Wasser suspendiertes weinsaures Silberoxyd, bis auf einen kleinen Rest, der bleiben muß, in Ammoniak, taucht den Gegenstand ein und erhält so schon nach etwa 10 Minuten eine vollkommen gleichmäßige Silberschicht; das in lichtundurchlässigen Flaschen aufzubewahrende weinsaure Silberoxyd erhält man als weißes Pulver durch Fällung von 17 g Silbernitrat in wässeriger Lösung mit der Lösung von 28 g Seignettesalz in Wasser.**

Am einfachsten verfährt man nach **Weber** in der Weise, daß man eine verdünnte Lösung von Silbernitrat so lange mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag verschwindet, worauf einige Tropfen einer sehr konzentrierten Lösung von Weinsteinsäure hinzugefügt werden, bis ein Niederschlag entsteht. Die zu versilbernden Glastafeln werden mit der beschriebenen Silberlösung in Berührung gebracht, worauf man bis zur Bildung des Spiegels erwärmt. **(Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes in Preußen 1860.)**

Vgl. das Verfahren von **Brosette,** der sich des weinsauren Silberoxydes als Versilberungsmittel schon 1860 bediente. **(Chem. Zentr.-Bl. 1860, 796.)**

Über Versilberung von Glas mit einer 50—60° warmen Lösung von 4g Silbernitrat und 2,5g Aldehydammoniak in 1 l Wasser, siehe R. Siemens, D. Ind.-Ztg. 1872, 358.

Zum Verspiegeln von Glas überzieht man nach D. R. P. 199 503 die Fläche — man kann auch Celluloid, Glimmer und gehärtete Gelatine auf ähnliche Weise verspiegeln — mit einer Lösung von Silbernitrat in wenig Wasser und Formaldehyd. Die so erhaltene noch nicht spiegelnde Fläche wird durch Behandlung mit Ammoniak, also durch Reduktion des Silbers, spiegelnd. Siehe auch **D. R. P. 199 115.** Man löst z. B. 6 g Silbernitrat in 3 ccm destilliertem Wasser, fügt 6 ccm 60proz. Formaldehydlösung und 7 ccm Glycerin oder starke Zuckerlösung zu und reibt die gereinigte Platte mit der Mischung ein. Behandelt man sie dann mit Ammoniak in Benzollösung oder in Dampfform, so tritt sofort die Spiegelbildung ein. Das Verfahren hat den Vorteil, daß auch verdorbene Platten von neuem belegt werden können, ohne daß man sie noch einmal abzuschleifen braucht.

In **Sprechsaal 1881, 130 u. 154** findet sich eine ausführliche Vorschrift von **H. E. Benratt** zur Glasversilberung auf nassem Wege (z. B. die Herstellung von Gartenkugeln), auf die hier nur verwiesen werden kann.

Um Silberspiegeln einen haltbaren, bläulichen Ton zu verleihen setzt man der Silberreduktionslösung nach **D. R. P. 56 260** ein Bleisalz zu.

Pelouze und **Fremy** verwendeten Alkohol (mit etwas Nelkenöl) als Reduktionsmittel, **Weickert** eine ammoniakalische Lösung von Kupferarseniat usw. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1851, 626, 370.)**

Über Versilbern von Glas durch getrenntes Aufspritzen der Silberlösung und der Reduzierflüssigkeit siehe **D. R. P. 105 517.**

Zum Versilbern von Tafelglas taucht man die zu überziehende Glasplatte in die stark verdünnte, mit einem Reduktionsmittel versetzte Silbernitratlösung ein, zieht sie heraus und taucht wieder ein, bis die gewünschte Dicke der Silberschicht erreicht ist. Die Stellen, die frei von Silber sein sollen, werden nachträglich mittels einer Metallbürste abgebürstet. **(D. R. P. 149 510.)**

C. Lea will beobachtet haben, daß der Silberniederschlag bei der Glasversilberung sich besonders gleichförmig und fleckenlos bildet, wenn die Operation im direkten Sonnenlicht vorgenommen wird, wie dies auch bei der Fällung des Goldes zur galvanischen Vergoldung festgestellt wurde. **(Dingl. Journ. 182, 24.)**

Über das Glasversilberungsverfahren von Petitjean berichtet Faraday ausführlich in Poggend. Ann. 101, 313. Vgl. **Dingl. Journ. 141, 438; 173, 292 u. 174, 84.**

Weitere, ältere Glasversilberungsvorschriften finden sich von **F. Bothe in Journ. f. prakt. Chem. 92, 191,** verbessert und vereinfacht von **R. Böttger,** ebendaselbst Seite **494,** ferner von **C. Finckh** im **Württemb. Gew.-Bl. 1864, 106.** Vgl. **Krippendorf, Phot. Archiv 1871, 22.**

Glasverspiegelungs- und andere ältere Versilberungsverfahren sind ferner in **Dingl. Journ. 124, 287; 126, 355; 130, 41;** vgl. **118, 37** angegeben.

Vgl. auch die Verspiegelungsvorschriften von **Drayton, Meurer, Vohl** u. a. in **Dingl. Journ. 113, 214; 112, 236** usw.

582. Glas-Naßvergoldung.

Nach einer alten in **Dingl. Journ. 181, 412** aufgenommenen Vorschrift versetzt man zur Bereitung der Vergoldungsflüssigkeit eine Lösung von Gold in Königswasser auf je 1000 Tl. Gold mit 292 Tl. Kochsalz und dampft zur völligen Trockne ein, bis alle freie Säure entfernt ist. Den Rückstand löst man in soviel Wasser auf, daß die Lösung in 1000 ccm Flüssigkeit genau 1000 mg Gold enthält. Mit dieser Lösung bereitet man zwei andere Flüssigkeiten: man mischt einmal 50 ccm der Goldlösung mit 20 ccm einer Natronlauge von 1,035 spez. Gewicht und 300 ccm Wasser, erhitzt das Ganze bis zum Sieden und kocht bis 250 ccm ein. Zur zweiten Flüssigkeit nimmt man

dieselben Mengen der Goldlösung und Natronlauge, setzt 230 ccm Wasser zu und stellt diese Mischung eine Stunde lang in siedendes Wasser. Beide Flüssigkeiten werden dann miteinander gemischt. Will man ein Glasgefäß innen vergolden, so füllt man den zehnten Teil seines Volumens mit einer Mischung von 2 Tl. Weingeist und 1 Tl. Äther, fügt sodann die noch heiße Flüssigkeit hinzu und setzt es in Wasser, dessen Temperatur 80° nicht übersteigen darf. In 10—15 Minuten überzieht sich das Glas mit einer spiegelnden Goldhaut. Sobald die Wandungen im durchfallenden Licht undurchsichtig erscheinen oder eine tief dunkelgrüne Farbe annehmen, nimmt man das Gefäß aus dem Wasser, wäscht und trocknet.

In Poggend. Ann. 133, 183 beschreibt **W. Wernicke** sein Verfahren der Glasvergoldung für optische Zwecke. Man verwendet drei Lösungen: Die Goldchloridlösung, die durch Eindampfen einer Lösung von völlig reinem Golde in Königswasser erhalten, 1 g Gold frei von allen anderen Metallen in 120 ccm Wasser gelöst enthält, ferner eine Natronlauge vom spez. Gewicht 1,06 und schließlich die Reduktionsflüssigkeit, die man aus Acetaldehyd, Essig- und Ameisenäther, Alkohol, invertiertem Rohrzucker und Wasser bereitet. Zur Herstellung der Spiegel mischt man 1 Tl. der Natronlauge mit dem 4fachen Vol. der Goldlösung fügt 3% des Ganzen von der Reduktionsflüssigkeit hinzu und bringt die Flüssigkeit mit der zu vergoldenden Glasfläche in Berührung. Nach 30 Minuten beginnt sich die Goldschicht bei einer Temperatur von 15° abzusetzen, sie ist nach 1 $^1/_2$ Stunden grün und durchsichtig, nach etwa 3 Stunden kaum mehr durchscheinend. Bei höheren Temperaturen bis zu 60° geht der Vorgang der Vergoldung natürlich schneller vor sich. Zur Verhütung von Luftblasenbildung empfiehlt es sich, die alkalische Goldlösung vor dem Zusatz der Reduktionsflüssigkeit nahezu zum Sieden zu erhitzen. **R. Böttger** hat dieses Verfahren modifiziert (**Polyt. Notizbl. 1868, 129**) und dadurch wesentlich vereinfacht, daß er unter Beibehaltung der Gold- und der Laugenlösung die Reduktionsflüssigkeit viel einfacher herstellte durch Auflösen von 2 g Stärkezucker in 24 ccm destilliertem Wasser unter Zufügung von 24 ccm 80 proz. Alkohol und 24 ccm käuflichem Aldehyd. Zur Vergoldung mischt man nach **Böttgers** Verfahren 4 Vol. Tl. Goldlösung, 1 Tl. Natronlauge (6 g Ätznatron in 100 ccm Wasser), $^1/_{16}$ Tl. Reduktionsflüssigkeit, bringt das Glas mit der Mischung in Berührung und erzielt so die Vergoldung des Glases bei gewöhnlicher Temperatur schon innerhalb weniger Minuten. Zur Herstellung einer dickeren Goldschicht kann das Verfahren wiederholt werden.

Nach **Bleekrode**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1860, 296** eignet sich eine Seifenrindenabkochung zum Niederschlagen von metallischem Gold aus einer Goldchloridlösung auf eine Glasfläche. Die Reduktion, die ebensowohl in der Kälte wie in der Siedehitze stattfindet, wird durch die Mitwirkung des Sonnenlichtes beschleunigt.

Als Reduktionsflüssigkeit setzt **W. Schwarzenbach, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1465** der alkalischen Goldchloridlösung zum Vergolden des Glases mit Grubengas gesättigten Weingeist zu, den er vor der Verwendung mit demselben Volum Wasser verdünnt.

Nach **Sprechsaal 1879, 175** bedient man sich als Reduktionsflüssigkeit für 1 l des **Böttgerschen** Gemenges (Schießwolle [581]) einer Lösung von 3 ccm Glycerin und 3 ccm Natronlauge oder verwendet 40 ccm Amylalkohol. Als Glycerinersatz für Unterglasurfarben können Perglycerin und Perkaglycerin verwendet werden, je nach Härte und Saugfähigkeit des Scherbens, Dicke des Glasurbreies und der üblichen Viscosität des Farbbreies. (**Keram. Rundsch. 24, 212.**)

Nach **E. P. 12 014/1885** reinigt man das Glas vor dem Vergolden mit Chlorzinnlösung und gießt sodann eine Lösung von 3 Tl. Chlorgold, 1 Tl. Ätznatron und Mannit in verdünntem Glycerin auf. Die Goldfläche wird dann abgewaschen und mit einer ammoniakalischen Silberlösung versilbert.

Nach D. R. P. 147 562 u. Zusatz 150 442 werden Glasgegenstände, um sie auf nassem Wege zu vergolden, zunächst mit alkalischer Goldchloridlösung behandelt, die organische Verbindungen enthält, deren Reduktionswirkung bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist. Man erzeugt so einen hauchartig dünnen Goldüberzug, den man ev. mustert und den man durch Zusatz stärkerer Reduktionsmittel verstärkt, so daß das ganze Gold aus der alkalischen Lösung ausgefällt wird.

Zum Vergolden von Glas überzieht man die Gegenstände nach D. R. P. 178 528 durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Silbernitrat-Seignettesalzlösung mit einer hauchartigen Silberschicht und spült ab. Dann vergoldet man mit einer Lösung, die im Liter 10—15 g Kochsalz und mindestens 2 g Gold in Form irgend einer Verbindung oder eines Salzes enthält, stellt mit Ammoniak oder Lauge alkalisch, setzt kurz vor der Anwendung eine kleine Menge eines kräftigen Reduktionsmittels zu (Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd, Formaldehyd, Äther, Weingeist, Glycerin oder Zuckerarten) und vergoldet bei 18—20°, wobei man die Platten zweckmäßig mit einem Guttapercharahmen umgibt, in den man die Goldlösung eingießt. Man spült dann, läßt trocknen und überzieht mit Schilderlack. Nach dieser Methode der Mitverwendung der für sich nicht spiegelnden Silberschicht kann man Farbtöne und Nuancen des Goldes in allen Abstufungen von dem hellsten bis zum dunkelsten Grade erzielen. Überdies wird die alkalische Goldlösung völlig ausgenützt, da sämtliches in ihr enthaltenes Gold als glänzender, festhaftender Belag zur Ausscheidung kommt.

583. Amalgam-(pasten-)verspiegelung. Aluminium-Anreibmetallisierung.

Ein zusammenhängender Artikel über die Spiegelfabrikation mit Verwendung gewöhnlicher, das Quecksilber in feinverteilter oder kolloidaler Form enthaltender oder der Amalgampasten findet sich nebst Angaben über Zusammensetzung von Belagschichten für Zierspiegel, Kupfer- und Goldspiegel in **Glasind. 1918, 161.**

Zur Verspiegelung von Glas übergießt man die gereinigte Scheibe nach E. P. 1988/75 mit einer filtrierten, auf das zehnfache Vol. mit Wasser verdünnten Lösung von 16 Tl. Quecksilbercyanid und 5 Tl. Cyankalium in 100 Tl. Wasser. Nach 2—3 Sekunden entfernt man die Lösung, wäscht die vollkommen spiegelnde Fläche ab, trocknet sie und lackiert wie üblich.

Zum Verspiegeln von Glas verwendet man nach D. R. P. 178 520 eine flüssige, Quecksilber in feinster Form enthaltende Paste bestehend z. B. aus 30 Tl. Quecksilberoxydulnitrat und 30 Tl. Natriumsulfit in 200 Tl. Wasser. Man kann auch Pasten verwenden, die man durch Fällung alka-lischer Quecksilbersalzlösung bei Gegenwart von Eiweißkörpern erzeugt. Das durch diese besondere Art der Reduktion erhaltene Quecksilber scheidet sich als weißgrauer, schwerer Niederschlag aus, der gewaschen eine sehr feine Suspension von Quecksilber in Wasser oder anderen indifferenten Mitteln bildet und in dieser Form besonders zur Verspiegelung an Ort und Stelle, z. B. bei eingezogenen Fensterscheiben, verwendet werden kann. Man streicht die Paste auf und schützt das Quecksilber durch Überziehen mit einem Lack vor Verdunstung. Nach **Zusatz 186 061** verrührt man 300 Tl. Quecksilberoxydulnitrat mit einer Lösung von 20—50 Tl. Albumin, Gelatine, Blut oder dgl. in 2000 Tl. Wasser und 1000 Tl. 20proz. Natronlauge. Nach einiger Zeit setzt man 150 Tl. Brenzkatechin zu, rührt, läßt den Quecksilberniederschlag sich absetzen, dekantiert und wäscht mit Wasser und zuletzt mit Alkohol. Statt des Brenzkatechins kann man auch Pyrogallol oder p-Aminophenol, Natriumsulfit oder Hydrazinsulfit verwenden. Ein Überschuß des Reduktionsmittels schadet nicht.

Nach Zusatz D. R. P. 186 880 kann man zu demselben Zweck der Verspiegelung auf schnellem Wege auch Amalgampasten verwenden, die man aus obiger Quecksilbereiweißlösung durch Zusatz von 75—100 Tl. Zinn oder 5 Tl. Silber, Wismut, Cadmium, Kupfer u. dgl. und Reduktion mit 50 Tl. Brenzkatechin erhält. Schließlich kann man die durch Reduktion von Quecksilberverbindungen erhaltene, feine Quecksilberpaste mit solchen Metallen oder Legierungen behandeln, die von Quecksilber gelöst werden. Man mischt dann das durch Reduktion von Quecksilberverbindungen auf nassem Wege erhaltene Produkt mit etwa der Hälfte Zinn und preßt die gewonnene Zinnamalgampaste zur Entfernung ungelöster Zinnreste durch Seidengaze oder vereinigt Bildung und Amalgamierung des fein verteilten Quecksilbers mit den evtl. ebenfalls nicht fertigen, sondern durch Reduktion von Metallverbindungen sich abscheidenden Metallen, da das fein verteilte Quecksilber in jedem Falle befähigt ist, Metall aufzunehmen ohne die Form feinster Verteilung dabei zu verlieren. Man löst z. B. 300 Tl. Quecksilbernitrat in 1500 Tl. Wasser, verrührt die Lösung mit der Lösung von 30 Tl. Eiweiß oder Gummi arabicum in 500 Tl. Wasser und 1000 Tl. 20proz. Natronlauge während mehrerer Stunden, setzt dann 75—100 Tl. Zinn oder 5 Tl. Silber, Wismut, Cadmium oder Kupfer zu und trägt 50 Tl. Brenzcatechin ein. Statt der Metalle kann man auch Silbernitrat, Gold- oder Platinsalz usw. zusetzen. Weiter wie oben. **(D. R. P. 186 831.)** Nach einer weiteren Abänderung setzt man der Paste vor, während oder nach der Abscheidung des Quecksilbers oder des Amalgams einen Klebstoff (Gummi arabicum, Dextrin oder auch Eiweißlösung) zu, trägt dann die Paste auf und entfernt die Klebstoffe durch Wässern. Man vermeidet so die Tröpfchenbildung des feinverteilten Quecksilbers und weiter auch die Entstehung streifiger Spiegel, da die Spiegelbildung nicht beim Eintrocknen des Anstrichs, sondern erst nach der Wässerung bei abermaligem Trocknen erfolgt. **(D. R. P. 196 992.)**

Das einfachste Verspiegelungsverfahren von Glas ist jenes von Hössle: Man streicht eine besonders zusammengesetzte Quecksilberamalgampaste mittels eines Wattebausches auf die gut entfettete Glasplatte, stellt sie nach etwa 15 Minuten, wenn der Anstrich getrocknet ist, senkrecht in ein Gefäß mit kaltem Wasser, nimmt sie nach etwa 1 Stunde heraus und trocknet an der Luft. Zum Schutze der Schicht wird ein käuflicher Spiegellack aufgegossen. Die Herstellung der Spiegelpaste (s. o.) und die genaue Beschreibung des Verfahrens finden sich in Techn. Rundsch. 1908, 150.

Oder man legt die gut gereinigte Glastafel auf ein eben ausgebreitetes, mit Quecksilber verriebenes Stanniolblatt und beschwert die Platte so, daß der Quecksilberüberschuß abgepreßt wird. Die 20—25% Quecksilber enthaltende Zinnamalgamschicht haftet sehr fest.

Die hellglänzenden Gartenglaskugeln wurden auf die Weise dargestellt, daß man in die trockene und in heißem Wasser erwärmte Glaskugel eine Legierung, bestehend aus gleichen Teilen Blei, Zinn, Wismut und $^2/_3$ des Gewichts Quecksilber eingoß und das Anhaften der Legierung an den Wandungen durch Schwenken des Glases beförderte. Die schwarzen Glaskugeln wurden dadurch gefertigt, daß man in die trockene Glaskugel den starken Rauch von brennendem Kienholz, Öl usw. eintreten ließ. **(Elsners Chem. Techn. Mitt. 51, 61.)**

Zur Verzierung von Glasgegenständen bewegt man auf der Glasoberfläche unter genügendem Druck eine Stange aus reinem Aluminium, wodurch eine festhaftende, durch einfache Reibung oder Waschung nicht entfernbare Aluminiumschicht auf dem Glase abgelagert werden soll. (D. R. P. 77 901.)

Die den Moserschen Hauchfiguren auf Gläsern oder Spiegeln gleichenden Gebilde erhält man nach Techn. Rundsch. 1908, 29 dadurch, daß man mit einem Aluminiumstift auf einer reinen Glasfläche zeichnet. Es bleibt eine sehr feine Aluminiumhaut auf dem Glase haften, die sich sogar durch Behandlung mit Salz- und Salpetersäure nur schwer entfernen läßt.

Über die Entstehung eines Moserschen Lichtbildes auf Glasplatten mit zwischengelegtem Zeitungspapier siehe auch die Beobachtung von Poggendorf, Dingl. Journ. 123, 77.

Über Hauchspiegelbilder, ihre Entstehung, Fixierung und ev. Entfernung siehe Techn. Rundsch. 1907, 584.

584. Platin-(metall-), Kupfer-, Eisenspiegel. — Spiegelparaboloidformen.

Die in neuerer Zeit erzeugten Platinspiegel zeichnen sich im Gegensatz zu den Silberspiegeln durch ihre hohe Widerstandsfähigkeit, namentlich gegen sauere Gase aus. Sie dienen darum besonders als Scheinwerfer, da im Brande des Bogenlichtes nitrose Gase entstehen. **Platinspiegel werden ferner stets dann verwendet, wenn der betreffende Spiegel höheren Temperaturen ausgesetzt werden soll, da für Reflektoren offener Flammen Silberspiegel (Schmelzpunkt des Silbers 968°) oder gar Zinnamalgamspiegel (Schmelzpunkt des Zinnes 230°) nicht in Betracht kommen, während Platin erst bei 1175° schmilzt.**

Auf nachstehende Weise läßt sich auf Gegenstände von Porzellan ein beliebig starker Überzug von metallischem Platin herstellen: Platinschwarz wird mit Terpentinöl angerieben, mittels eines Pinsels auf den verglühten Gegenstand aufgetragen und in einer Kapsel eingeschlossen dem stärksten Glutofenfeuer ausgesetzt. Solche inwendig mit einem Platinüberzug versehene Porzellanschalen können bei technischen Arbeiten zu denselben Zwecken wie Schalen von Platin angewandt werden. **(Elsner, Chem.-techn. Mitt. 1859/60, S. 124;** vgl. **Journ. f. prakt. Chem. 78, 367.)**

Nach **F. Vasserot** bestreicht man die Glasfläche mit dem Gemisch von 1 Tl. einer gesättigten Auflösung von Borsäure in Lavendelöl und 10—15 Tl. Platin- oder Palladiumchlorürlösung und brennt die überzogene Glasplatte bei Rotglut in einer Muffel ein. Ist der Überzug nicht gleichförmig ausgefallen, so wird die Operation wiederholt, d. h. man trägt die Borax-Öllösung abermals auf und brennt wieder ein. **(Polyt. Zentrh. 1859, 576.)**

Die **Herstellung** von Platinspiegeln beschrieb **Salvétat** in **Dingl. Journ. 177, 79** folgendermaßen: **Man löst 100g Platin in Königswasser (aus 2 Tl. Salpetersäure und 5 Tl. Salzsäure), dampft zur Trockne, verreibt das Platinchlorid mit 1400g Lavendelöl, dekantiert nach 8 Tagen ruhigen Stehens und vermischt nach weiteren 6 Tagen die filtrierte, 5gräd. Flüssigkeit mit einem Gemenge von 25g Glätte, 25g borsaurem Bleioxyd und 8—10g Lavendelöl. Das mit dieser Masse überstrichene Glas wird dann zur Herstellung der spiegelnden Schicht in einer Muffel eingebrannt. Statt des Lavendelöls verwendet Augenard, D. Ind.-Ztg. 1865, 188** Alkohol. **Vgl. auch H. Schwarz, Chem. Zentr.-Bl. 1865, 960 und P. Weißkopf, D. Ind.-Ztg. 1865, 468.**

Die nach dem Dodéschen Verfahren hergestellten Platinspiegel (Platinchlorid und Lavendelöl) zeigen nach Salvétat, Dingl. Journ. 180, 89 die eigentümliche Erscheinung, daß sie im auffallenden Lichte Spiegel sind, im durchfallenden Lichte aber durchsichtig erscheinen, so daß man imstande ist, aus einem dunklen Raume die Vorgänge in einem hellerleuchteten Zimmer beobachten zu können, ohne selbst gesehen zu werden. Die genaue Beschreibung der Herstellung dieses Dodéschen Platinspiegels findet sich in **D. Ind.-Ztg. 1869, 145 u. 802.** Vgl. auch die Methode von **Vasserot, Dingl. Journ. 153, 42.**

Die Herstellung von Spiegeln mit einer Gold-Platinlegierung beschreibt **Dodé in Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 1273. Es handelt sich allerdings nicht um die Verwendung einer Legierung der beiden Edelmetalle im gebräuchlichen Sinne des Wortes, sondern um ein Gemenge von Gold- und Platinchlorid das man mit Lavendelöl, Terpentinöl und geschwefeltem Terpentinbalsam zusammenreibt, worauf man noch ein fein verriebenes Gemenge von Bleiglätte, borsaurem Bleioxyd und Lavendelöl zusetzt und gut verrührt. Die Masse wird auf das Glas aufgetragen und eingebrannt.**

Nach einem Referat in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1888, 879 läßt man zur Herstellung guter Platinspiegel eine mit etwas Glycerin versetzte Platinchloridlösung auf der Platte verdunsten und wäscht den Niederschlag mit Spiritus ab.

Zur Herstellung großer Spiegelflächen überzieht man das Glas mit einer Platinsalz oder Platinmetallsalz enthaltenden Kollodiumschicht und erhitzt die Tafeln im Ofen auf 600—750°. **(E. P. 156 472/1920.)**

Nach **D. R. P. 77 725** dient zur Herstellung des Spiegelbelages eine Lösung von Platin- und Silbernitrat, die durch Behandeln einer Platinsilberlegierung mit konzentrierter Salpetersäure erhalten wird.

Nach **Röntgen, Dingl. Journ. 211, 136** lassen sich platinierte Glasflächen leicht mit Zinn und Zinkchlorid als Lötmittel verlöten und fest miteinander verbinden. Natürlich muß das Glas vor Anwendung des Lötkolbens vorsichtig erwärmt werden.

Über ein neues als Ersatz für Palladium bei der Spiegelherstellung dienendes Metall der Platingruppe (Canadium) siehe **R. J. Steel, Chem.-Ztg. Rep. 1912, 20.**

Zur Herstellung von Hohlspiegeln überzieht man nach **D. R. P. 89 249** eine aus Schwefel und Graphit bestehende, entsprechend gestaltete Form mit einer Wachshaut, schlägt auf ihr auf chemischem Wege Silber nieder, glättet den Silberniederschlag durch Polieren, überzieht galvanisch mit einer Palladiumschicht und erzeugt auf dieser unter Drehung der Form zur Verstärkung einen kräftigen Kupferniederschlag. Die Silberoberfläche muß, da sie sehr bald anlaufen würde, nach Abheben des Spiegels entweder durch Cyankalium entfernt werden oder man muß durch Erhitzen des fertigen Spiegels eine Palladiumsilberlegierung erzeugen, die dann beständig ist und hohen Glanz besitzt.

Zum Überziehen feuerbeständiger Körper, z. B. Quarz, mit einer dünnen metallischen Iridiumschicht oder zur Herstellung metallischer Iridiumspiegel oder zusammenhängender dünner Plättchen des Metalles, die dann zu Drähten weiter verarbeitet werden können, trägt man auf

dem betreffenden Stoff Iridium-Ammoniumchlorid und Salmiak im Verhältnis 1 : 1 bis 2 : 3 auf und erhitzt den feuerbeständigen Körper bis zum Entweichen der Ammoniumsalze. **(D. R. P. 193 012.)**

Zur Verspiegelung von Vakuumgefäßen zersetzt man im Zwischenraum der Doppelwandung unter niedrigerem als Atmosphärendruck Arsen- oder Antimonwasserstoff, Nickeltetracarbonyl oder andere gasförmige Metallverbindungen, die bei dieser Zersetzung spiegelnde Metallflächen geben. **(D. R. P. 332 770.)**

Zum Verkupfern von Glas **verfährt man nach Chattaway, Sprechsaal 1908, 119 folgendermaßen: Das zuerst mit Seife und nachträglich mit Salpetersäure und Kalilauge gründlich gereinigte Glas bringt man etwa 1 Stunde lang in ein warmes Bad, das aus 1 Tl. frisch destilliertem Phenylhydrazin, 2 Tl. Wasser und 1 Tl. einer heißgesättigten Lösung von Kupferhydrat in konzentriertem Ammoniak besteht, wobei jeder Ammoniaküberschuß zu vermeiden ist. Es entweicht Stickstoff, das Kupfer geht in die Oxydulstufe über und man versetzt nun solange mit einer heißen, 10proz. Ätzkalilösung, bis die Flüssigkeit durch ausfallendes Kupferoxydulhydrat eine dauernde Trübung zeigt. Die in das Bad gebrachte Glasplatte wird nach erfolgter Abkühlung herausgehoben, der Kupferspiegel wird mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther abgewaschen und schließlich lackiert.**

Nach D. R. P. 124 710 werden Kupferspiegel auf Glas hergestellt mit Hilfe einer alkalischen Kupferlösung, die Chlorzink, ein Reduktionsmittel (Rohrzucker, Glycerin oder Formaldehyd in Wasser) und zweckmäßig etwas Gold- oder Platinchloridlösung enthält.

Zum Überziehen nicht leitender Flächen aus Glas oder Porzellan mit einer haltbaren Kupferschicht taucht man die Platten in eine erhitzte klare Lösung des hellblauen Pulvers, das man aus konzentrierter Kupfersulfatlösung mit starker Hydrazinsulfatlösung gewinnt, und behandelt aufeinanderfolgend mit Ammoniak, Ätznatronlösung und Hydrazinsulfat nach. **(E. P. 152 835/1919.)**

Es wurde auch versucht Eisenspiegel herzustellen, die trotz der leichten Oxydierbarkeit der Eisenniederschläge zum Teil sehr gut ausfielen und glänzende harte und durchaus wie andere Spiegel verwendbare Reflektoren ergaben. **A. W. Wright,** der in einer umfangreichen Abhandlung über die Herstellung von Spiegeln durch elektrische Metallisierung des Glases **(Zentralbl. 1878, 267)** über diese Versuche berichtet, beobachtete auch die hervorragende Passivität der richtig erzeugten spiegelnden Eisenschichten. Sie hielten sich z. B. monatelang auch in feuchter Luft völlig unverändert, waren durch Salpetersäure nicht angreifbar und lösten sich nur im Königswasser, ähnlich wie Platin. **Wright** erklärte diese Erscheinung durch die außerordentliche Dichte des sehr dünnen Eisenniederschlages, der sich zum größten Teil in der Anziehungssphäre der Glasmoleküle befindet.

Zur Erzeugung von Metallreflektoren schlägt man auf versilbertem Glas als Kathode Eisen elektrolytisch nieder, hebt den Eisen-Silberniederschlag ab, entfernt das Silber, sherardisiert die Eisenfläche und poliert sie. **(E. P. 152 860/1919.)**

Die Herstellung von Formen oder Matrizen für die Erzeugung von **Paraboloiden** beruht auf dem Prinzip, daß eine dünne Flüssigkeitsschicht infolge der Rotation eines paraboloidgestalteten Gefäßes stets in überall gleicher Dicke genau paraboloid bleibt, so daß auch eine auf diese Flüssigkeit gegossene geschmolzene Substanz, z. B. Wachs, diese Form annimmt und sie auch nach dem Erstarren behält. Man hebt den kalten Wachskörper dann ab und kann ihn galvanoplastisch oder mechanisch abformen bzw. verspiegeln. **(D. R. P. 306 081.)**

585. Verspiegelungsfehler, Spiegelschichtschutz, verzierte und magische Spiegel.

Die Fehler beim Silberbelegen des Spiegelglases und Versilbern des Hohlglases bespricht **M. v. Reiboldt** in **Keram. Rundsch. 22, 393.**

Die bei der Spiegelfabrikation entstehenden braunen Flecke bestehen nach A. Jolles und E. Wild, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 266 aus Schwefelsilber **und werden durch Behandlung** der Glastafeln mit Sodalösung oder 10proc. Natronlauge vermieden. Der Vorgang der Fleckenbildung erklärt sich dadurch, daß sich auf dem Glase aus der schwefligen Säure der Kohle Natriumsulfat bildet, das ebenso wie das ursprünglich im Glase vorhandene Sulfat in der folgenden reduzierenden Streckofenflamme zu Natriumsulfid reduziert wird, das dann mit der Versilberungsflüssigkeit die schwarzen Flecke hervorruft.

Zum Schutze der versilberten Oberfläche von Spiegelglas schlug schon **Liebig** in **Dingl. Journ. 151, 284** vor, auf galvanischem Wege einen schützenden Überzug von Kupfer oder anderen auch edlen Metallen zu bilden. Der Spiegel wird mit der Silberschicht als Kathode gegenüber der Kupferanode in ein neutrales Bad aus Kupfervitriol und Seignettesalz (Niederschlag in Ammoniak eben lösen) bzw. in ein alkalisches Goldchloridbad bzw. in ein ammoniakalisches Nickelsulfat eingehängt. Nach 10—25 Minuten ist die auf das Silber abgelagerte Metallschicht hinlänglich stark; die Platte kann aus dem Metallbade herausgenommen, abgespült und getrocknet werden. Bezüglich der Herstellung der nötigen Lösungen sei auf das Original verwiesen.

Über die Bedeckung des Silberbelages von Spiegeln mit einer metallischen Schutzschichte auf elektrolytischem Wege siehe D. R. P. 219 254 bis 219 256.

Zum Schutz der Silberschicht von Spiegeln bedeckt man die Silberfläche nach D. R. P. 19 584 mit einem Gemenge von Zink- und Kupferstaub und legt den Spiegel so vorbereitet in eine Metall-

salzlösung ein; dann bringt man den nunmehr mit einer dünnen Metallschicht überzogenen Spiegel als positive Elektrode in das eigentliche Metallbad, in dem er auf galvanischem Wege mit der schützenden Metallschicht überzogen werden soll und bewegt die negative Elektrode über oder unter dem Spiegel hin und her. Schließlich streicht man die mit einer genügend starken Metallschicht überzogene Fläche noch mit einem Firnis an.

Zum Schutze der Silberschicht auf Spiegeln soll man sich nach **D. R. P. 71 536** statt des sonst verwendeten Schellacks einer wässerigen Gelatinelösung bedienen, die nach dem Trocknen durch eine zweite aus einer Harzlösung bestehende Schutzdecke verstärkt wird.

Nach **D. R. P. 74 404** werden Silberspiegel, die bis dahin häufig durch einen bloßen Mennigfarbeanstrich geschützt wurden, wesentlich haltbarer, wenn man vor diesem Anstrich einen Lack aufbringt, den man mit Aluminiumpulver gleichmäßig bestreut.

Bei der Herstellung von Silberspiegeln tritt häufig der Übelstand auf, daß sich die dünne Silberhaut bei der nachfolgenden Verkupferung des Belages teilweise von dem Glase abblättert. Nach **D. R. P. 95 721** läßt sich dieser Nachteil vermeiden, wenn man dem Kupferelektrolyten Ammoniumnitrat zusetzt oder wasserlösliche Ammoniumsalze jener organischer Säuren, die sich von den Aldehyden ableiten, die bei der Reduktion der Silbersalze Verwendung fanden.

Zum Ausbessern der spiegelnden Schicht auf Spiegelglas streicht man, um die Ungleichheiten zu beseitigen, nach **T. Brown, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1658** einen Brei von 10 Tl. Mennige, 3 Tl. Borax, 2 Tl. Glas, 3 Tl. Platinchlorid und 10 Tl. Lavendelöl mit einem Pinsel auf die Platte, trocknet und brennt ein.

Der Silberbelag wird zur Fixierung nach **Petitjean** mit einer Lösung von 20 Tl. Dammar, 3 Tl. Asphalt und 5 Tl. Guttapercha in 75 Tl. Benzol überstrichen. **(Ann. d. Chem. u. Pharm. 98, 182.)**

Auch durch einen dreifachen Überzug von Kopallack, kautschukhaltiger Schellacklösung und Sikkativ (?) enthaltender reiner Schellacklösung kann die Verspiegelungsschicht derart gefestigt werden, daß man den Spiegel tagelang in Wasser legen kann. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 13.)**

Über Glasspiegel, die die Zeichnungen natürlicher Salzkristalle auf mattem Grunde zeigen, siehe **Kuhlmann, Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1249.**

Die sog. „Salinradierungen" auf Glas werden nach **D. R. P. 36 663** in folgender Weise hergestellt: Ein mit Mennigeanstrich versehener Silberspiegel wird zunächst mit einer Grundierung versehen, die aus arabischem Gummi, Gelatine, Bleiweiß und Wasser besteht. Diese Grundfarbe bemalt man mit der gewünschten Zeichnung in Abziehfarbe, die als Deckmittel für die bleibende Grundierung dient, läßt trocknen, wäscht die Fläche mit lauwarmen Wasser leicht ab, läßt wieder trocknen und behandelt zur Entfernung des Deckmittels der Zeichnung mit Nitrobenzol, wobei die immer härter werdende grundierte Zeichnung zurückbleibt. Dann entfernt man den Mennigeanstrich mit absolutem Alkohol und ätzt schließlich die bloß gelegte Silberschicht mit verdünntem Scheidewasser 1 : 2 weg.

Um auf Spiegeln farbige Zeichnungen herzustellen, werden die Teile der durch Ätzung oder Gravierung hergestellten Zeichnung, die bemalt werden sollen, mit löslichen Metallsalzen überpinselt, worauf man den Spiegel in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre einstellt. Die so erzeugten Schwefelverbindungen kann man nunmehr direkt mit dem Spiegelbelage versehen oder man kann auch zuvor die Zeichnung mit Hilfe einer verdünnten Gelatinelösung mit Blattmetall bedecken. **(D. R. P. 68 720.)**

Um den Belag von Spiegeln in Umrissen zu entfernen, die einer Zeichnung entsprechen, bringt man nach **D. R. P. 183 486** auf dem äußeren von 2 Schutzanstrichen des Spiegelbelages ein Negativ aus einem Stoff an, der dieselben Löslichkeitseigenschaften hat wie die mittlere Spiegelschutzschicht, dann löst man die äußere Schicht durch ein Mittel ab, das nur diese an den vom Negativ frei gelassenen Stellen entfernt. Weiter wird die bloßgelegte Mittelschicht und das Negativ durch ein nur diese lösendes Mittel weggenommen und schließlich poliert man den Metallbelag an den vom Schutzanstrich befreiten Stellen aus. Eine Abänderung des Verfahrens ist in **Zusatz D. R. P. 184 762** beschrieben.

Zur Herstellung von Metallschrift auf Glasspiegeln bringt man die Schriftzeichen mittels Stempel, Handarbeit oder Druck nach **D. R. P. 146 124** in einem Bindemittel auf das Glas, stäubt mit Aluminiumpulver ein und versilbert die so behandelte Glasoberfläche auf nassem Wege.

Zur Erzeugung von feinst abgestuften Halbtonbildern auf Glassilberspiegeln überzieht man die verspiegelte Glasplatte mit einer lichtempfindlichen Kautschuk-Asphaltschicht, belichtet diese unter einem Strich- oder Halbtonrasternegativ, entwickelt mit Aceton, ätzt mittels einer die Silberschicht lösenden Flüssigkeit durch und hinterlegt das Glas nach Bedarf mit einer Farbschicht. **(D. R. P. 301 929.)**

Über die Herstellung von Spiegelphotographien, siehe **R. Jacobsen, Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1364.**

Zur Herstellung durchsichtiger Silberspiegel benützt man nach **D. R. P. 82 818** die Durchsichtigkeit sehr dünner Metallblätter in der Weise, daß man die Bildung des auf der Glasplatte entstehenden Niederschlages unterbricht, ehe er zu stark und damit undurchsichtig wird; dann wäscht man, trocknet und überzieht mit einem farblosen Lack. Vgl. **[584].**

Über die mechanische Herstellung der japanischen sog. magischen Spiegel, bei denen das von ihnen auf eine weiße Wand zurückgeworfene Licht Figuren zeigt, die sonst im Spiegel nicht sichtbar werden, obwohl sie in der Rückwand der Spiegelfläche eingeprägt sind, siehe das Referat

über eine Arbeit von **H. Muraoka** in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 189.** Diese magischen Spiegel lassen sich durch bloßes Dünnschleifen, z. B. von Messingplatten, herstellen, die hierbei nach der geschliffenen Seite zu um so mehr konvex werden, je dünner die Platte ist. Die dünneren Stellen müssen sich beim Schleifen stärker krümmen als die dickeren, wodurch die Verschiedenheit der Konvexität entsteht und die Täuschung hervorgebracht wird. Es ist nicht notwendig, Metallspiegel zu verwenden, Glas zeigt dieselben Erscheinungen.

586. Glas und Keramiken galvanisch metallisieren.

S. a. [681].

Die verschiedenen Methoden der galvanischen Metallisierung von Tonwaren, z. B. des Porzellans, durch Herstellung eines Silberspiegels aus ammoniakalischer Silberlösung, des Einbrennens eines Bleiweißfirnisses, der sich zu metallischem Blei reduzieren läßt, oder mehrfachen Aufstrich eines Überzuges, der dann in der Muffel zu einem Email verschmolzen wird (Verfahren von **Cook** und **Parz**), ferner die verschiedenen Verfahren zur Herstellung eines leitenden Überzuges auf keramischen Erzeugnissen mittels Bronzepulverlacke oder eingebrannter Edelmetallschichten bespricht **C. Fleck** in **Keram. Rundsch. 24, 255.**

Über ein Verfahren der Elektroplattierung von Porzellan siehe das Referat in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 13.**

Nicht metallische Gegenstände (keramische Waren oder Gips) werden nach **G. Buchner, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1905, 373** zur galvanischen Metallisierung in geschmolzenes Paraffin getaucht und mit Guttaperchalack überzogen, worauf man mit reiner Kupferbronze bestäubt oder mit Glanzgold oder einer Mischung von Platinchlorid und Lavendelöl bestreicht, um sodann die so vorbehandelten, oberflächlich metallisierten Steingegenstände in einem Muffelofen zu glühen, worauf die leitende Unterlage auf galvanischem Wege mit einem beliebigen Metallniederschlag versehen wird. [62.]

In **D. R. P. 73 708** wird empfohlen keramische Waren behufs späterer Herstellung galvanischer Metallüberzüge zunächst mit Wasserglas und nach dem Trocknen mit Chlorcalciumlösung zu tränken und dann erst den mit einem Lackanstrich versehenen Gegenstand zu graphitieren.

Ein ähnliches Verfahren der Metallisierung poröser Gegenstände, besonders keramischer Waren ist in **D. R. P. 271 403** beschrieben: Man überstreicht die zu metallisierende Oberfläche zunächst ein oder zweimal mit Wasserglas, läßt jedesmal trocknen und überbürstet sodann die Oberfläche gleichmäßig mit einer ammoniumfluoridhaltigen Chlorsilberlösung. Überstreicht man nunmehr mit einer Hydrazinlösung, so wird eine dünne Silberhaut gebildet, die fest an der Silicatschicht haftet und einen homogenen Überzug bildet. Man wiederholt das Verfahren und bürstet den Gegenstand zwischen rasch rotierenden Metallbürsten, um ihn schließlich in das galvanische Bad einzuhängen.

Zum Leitendmachen von Tonwaren bewirkt man nach **D. R. P. 184 722** während des Brennens eine Ablagerung von Kohleteilchen innerhalb und auf der Oberfläche der Tonmasse durch Dämpfen.

Nach **D. R. P. 189 410** brennt man zu demselben Zweck ein Gemenge von Asphalt, Birkenäther, Petroleum und Goldgraphit ein. Vgl. **G. Strahl, Elektrochem. Zeitschr. 1911, 178.**

Zur Herstellung unzerbrechlicher keramischer Geschirre verwendet man nach **D. R. P. 178 963** ein leitend gemachtes Email, das calcinierten Borax und Emailgoldtombak enthält, worauf man den Gegenstand nach dem Einbrennen des Emails im galvanischen Bade mit einem verstärkten Metallüberzug versieht.

Zur Herstellung eines galvanischen Kupferbades für metallische Überzüge auf Porzellan werden 225 g essigsaures Kupfer in Wasser gelöst und dann 225 g krystallisierter Soda, 200 g saures, schwefligsaures Natron und 230 g in 3 l Wasser gelöstes Cyankalium (95—100 i. H.) nacheinander zugesetzt. Schließlich wird mit 2 l Wasser aufgefüllt. Die fertige Lösung muß farblos sein, hat sie ein dunkelgelbes Aussehen, so wird noch etwas Cyankalium zugefügt. **(Keram. Rundsch. 1911, 233.)**

Weitere Vorschriften zur Verkupferung von Glas und Porzellan finden sich, den Angaben in **Langbeins** Handbuch der galvanischen Metallniederschläge folgend, in **Techn. Rundsch. 1906, 308.**

Zur Herstellung eines galvanischen Silberbades wird einer Lösung aus 175 g Höllenstein in 5 l destilliertem Wasser eine Mischung von 250 g Cyankalium (95—100 i. H.) und 5 l destilliertes Wasser zugesetzt. Als Anode benützt man ein an Platindrähten hängendes Silberblech. **(Keram. Rundsch. 1911, 233.)**

Zur Herstellung eines Elektrolyten für Metall-, Glas-, Porzellanversilberung löst man 100 g frischgefälltes Silberoxyd in 1 l der aus 690 g Citronensäure und 294 g Magnesiumsulfat mit Ammoniak bereiteten Lösung des Doppelsalzes von citronensaurer Magnesia und citronensaurem Ammoniak, füllt auf 3 l auf und erwärmt die Mischung so lange gelinde, bis der Überschuß von Ammoniak gänzlich entfernt ist; hierauf setzt man noch 2 l Wasser hinzu und verwendet die Mischung nach 24 Stunden. Wird z. B. eine vorher gut gereinigte Glasplatte, mit einem Kupferstreifen umgeben, als Kathode in das Bad eingehängt, so überzieht sie sich sofort mit einer spiegelnden Schicht von gefälltem Silber; wird der Silberniederschlag nach dem Abtrocknen der Platte mit einem Firnis überzogen, so lassen sich nach diesem Verfahren Silberspiegel darstellen. **(Dingl. Journ. 151, 464.)**

Zum Metallisieren von keramischen Erzeugnissen aller Art überzieht man den Porzellangegenstand nach **D. R. P. 253 598** mit einer Silberfluoridlösung, setzt ihn der Einwirkung eines Leuchtgasstromes aus und erhitzt nun die so behandelten natürlich unglasierten, möglichst rauhen und aufsaugefähigen Gegenstände in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre auf etwa 50°. Schon im Leuchtgasstrome schlägt sich auf der Oberfläche fein verteiltes Silber nieder, das durch mechanische Bearbeitung mit rotierenden Drahtbürsten fester mit dem Gegenstand verbunden wird, worauf man den so vorbereiteten Körper als Kathode in den Elektrolyten einhängt.

Ein Verfahren zur galvanischen Glanzversilberung unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff zum Elektrolyten ist im **Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 138** beschrieben.

In **D. R. P. 213 332** findet sich die Beschreibung der Herstellung festhaftender metallischer Niederschläge auf Glas oder keramischen Waren nach dem System **Martino:** Der Gegenstand wird an der Stelle, die metallisiert werden soll, zunächst mittels des Sandstrahlgebläses gerauht oder mit Flußsäure geätzt. Dann setzt man einer kalten Lösung von Silbernitrat Kupferoxyd zu, löst den erhaltenen Niederschlag von Silber und basischem Kupfernitrat in Flußsäure und bürstet die Lösung auf die matte Fläche auf. Durch Aufstreuen von Zinkstaub schlägt man das Silber nieder, ebenso durch Eisen-, Nickel-, Kobalt-, oder auch Zinkpulver das Kupfer. Dieser Überzug wird poliert und kann nun nachträglich zur Erzielung nicht abblätternder Überzüge galvanisch mit einem beliebigen Metall überdeckt werden.

Die Goldbäder werden vor der Benutzung meistens auf 50—60° erwärmt. Man löst unter Erwärmen 600 g krystallisiertes phosphorsaures Natron in 8 l destilliertem Wasser, fügt 10 g in 1 l Wasser gelöstes Chlorgold und hierauf eine Lösung von 10 g Cyankalium und 105 g schwefligsaurem Natron in 1 l Wasser hinzu und rührt gründlich. Als Anode dient am besten ein Goldblech. Geringe Mengen zugesetzter Silbernitratlösung geben dem Goldton eine grünliche, Kupferchloridlösung dagegen eine rötliche Färbung. **(Keram. Rundsch. 1911, 233.)**

In **Keram. Rundsch. 1911, 233** wird empfohlen, zur Herstellung metallischer Überzüge auf Porzellan die Glasur des letzteren mit Flußsäure anzuätzen, dann zur Bewirkung der Leitfähigkeit eine dünne Glanzgoldschicht oder eine solche von Galvanographit oder reiner Kupferbronze, die man auf eine Guttaperchagrundierung aufpudert, aufzubringen und mit Daniel- oder Bunsenelementen mit 3—4 Volt Spannung in einem der üblichen cyankaliumhaltigen Metallsalzbäder zu galvanisieren. Eine starke rote Vergoldung erhält man durch Zusatz von Kupferchlorid zum Chlorgoldbade, während Silbernitratzusatz eine hellgrünliche Vergoldung erzeugt. Man hängt den Gegenstand in die betreffende Metallsalzlösung als Kathode ein und elektrolysiert mit einer Anode, die aus dem niederzuschlagenden Metall hergestellt ist. Konzentration und Zusammensetzung der Lösungen, Stromstärke und andere Bedingungen sind für das Gelingen der Arbeit von größter Bedeutung.

Zum Niederschlagen von Platin auf Glasflaschen überzieht man diese zunächst mit einer sehr dünnen Goldschicht und elektrolysiert dann in einem Bade, das pro Liter 100 g Citronensäure und 20 g Kaliumplatinchlorid enthält. Durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure muß das an der Kathode angesammelte Alkali zeitweise beseitigt werden, da sonst auch bei Erneuerung des Platingehaltes mit der Zeit keine glatten Niederschläge mehr entstehen. Die Ströme müssen genügende Dichte besitzen, da sonst nicht haftende Niederschläge entstehen. **(W. J. Mc. Caughey,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1553.)**

Über die Elektrolyse des Glases zwecks Einführung von Metallen in die Glassubstanz und die auf diese Weise erzeugten Metallfärbungen siehe **F. Kopfermann, Sprechsaal 1909, 403 u. 416.**

587. Einbrenngoldpräparate und -verfahren.

Das Vergolden des Porzellans kann auf zweierlei Art geschehen, und zwar trägt man nach dem kalten Verfahren Goldpuder z. B. mit einem Dammarlack auf die fettfreien Porzellangegenstände auf oder man brennt das Gold auf den Gegenständen ein. Auch von diesem Einbrennverfahren, das natürlich wesentlich dauerhaftere Produkte liefert, kennt man zwei Arten: Nach dem ersten Verfahren wird das Gold aus einer Goldchloridlösung durch Oxalsäure in feinster Form ausgefällt, worauf man das Pulver mit Dicköl und einem Fluß, bestehend aus Quecksilberoxyd, Wismutnitrat und geschmolzenem Borax aufpinselt, die Gegenstände bei etwa 800° brennt und die nach dem Brande matt und schmutziggelb aussehende Goldoberfläche mit feinstem Quarzsand schleift und mit Achatsteinen poliert. Im Gegensatz zu diesem Poliergoldverfahren steht das neuere, das Glanzgoldverfahren, das sich von jenem dadurch unterscheidet, daß die Gegenstände schon glänzend aus dem Brande kommen, daß also die Goldoberfläche keiner Politur mehr bedarf. Nach diesem Verfahren wird ein organisches Goldpräparat in einem ätherischen Öl oder in Schwefelbalsam gelöst, mit Wismut versetzt, aufgestrichen und bei 350—500° eingebrannt. Die Glanzgoldpräparate werden ihrer komplizierten Herstellung wegen von Spezialfabriken bezogen und liefern Goldschichten von kaum meßbarer Dicke, während die wesentlich dauerhaftere Schicht des Poliergoldes zwischen 0,1—0,01 mm hoch aufliegt. (Vgl. **Kippenberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, 2296.)**

Nach **Teuchner-Klösterle, Sprechsaal 1889, 961** ist die Vergoldung mit versetztem Massivgold die älteste und zugleich die beste Methode des Goldauftrages auf keramische oder Glaswaren. Die während 2—3 Stunden zuerst mit dem Läufer (ohne zu große Druckanwendung, da das Gold sonst sofort metallisch würde) und dann auf der Palette zu mengende Masse besteht aus einem mit Wasser

befeuchteten Gemisch von gefälltem Gold, basischem Wismutnitrat und Chlorsilber. Zwischen dieser Vergoldungsmethode und der billigsten Vergoldung mit Glanzgold steht jene mit Poliergold. Die Glanzvergoldung ist in **D. R. P. 83 502** beschrieben, zur Ausführung des Poliergoldverfahrens fällt man eine mit Pottasche versetzte Goldchloridlösung mit Eisenvitriol, salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Oxalsäure, vermischt 100 Tl. des gefällten, ausgewaschenen Goldes mit 150 Tl. Quecksilberoxyd, 9,2 Tl. Chlorsilber und 9,2 Tl. basisch salpetersaurem Wismutoxyd, dem man ev. den 12. Teil Borax zumischt, trägt die Goldfarbe mit Terpentinöl auf, trocknet, brennt in der Muffel ein und poliert schließlich mit dem Achat.

Betreffs Vergoldung bzw. Platinierung des Glases sei auch auf die ältere Methode von **E. Hansen, Ind.-Bl. 1876, 417** verwiesen. Man bereitet eine Lösung von Schwefel in Spiköl, vermischt sie mit einer Lösung von Gold- oder Platinchlorid in Äther, trägt die sirupöse Flüssigkeit auf die gereinigte Glastafel auf und brennt ein, während man zur Metallisierung auf galvanischem Wege eine der bekannten Metallsalzlösungen verwendet.

Zu den ersten Goldpräparaten für keramische Zwecke zählte das Knallgold, das mit Lavendel- und Terpentinöl-Schwefelbalsam zu einer streichbaren rotbraunen Masse verrührt wurde. Der geringste Kupfergehalt im Golde oder Knallgoldpräparat beeinträchtigt den Glanz, wogegen Chlorsilberzusatz ihn erhöht, bei größerem Zusatz jedoch dem Präparat eine messinggelbe Farbe erteilt. Später hat **Gentele** die Beobachtung gemacht, daß das schwarze Schwefelgold, erhalten durch Fällung einer Chlorgoldlösung mit Schwefelwasserstoffgas, sich ebenso gut zur Glanzvergoldung eignet, wie das Knallgoldpräparat, wenn man es mit so viel fettem Schwefelbalsam, wie zum Goldlüster nötig ist, abreibt.

Ein zum Vergolden von Porzellan geeignetes Goldpulver erhält man nach einem älteren Verfahren von **C. T. Jackson, Pharm. Zentr.-Bl. 1848, 925**, durch Fällung einer Goldchloridlösung unter Zusatz von Pottasche mit Oxalsäurelösung. Dieses von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt früher in den Handel gebrachte Produkt war eine Zeitlang das einzige Goldpräparat, das für keramische Zwecke in Betracht kam. Vgl. das Referat über die Arbeiten **Salvétas in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1857, 206.**

Auch durch Fällung einer Goldchloridlösung mit Ferrosalzen oder Mercuronitrat kann man das Gold in der notwendig feinverteilten Form ausscheiden. Das jeweilig in Flocken ausfallende Material wird sorgfältig gewaschen, getrocknet und auf einer Glasplatte mit einem Flußmittel (Wismutoxyd und Borax) verrieben. Näheres über die verschiedenen Arten der Vergoldung und die Anwendung des Goldes als Farbkörper bringt **Granger, Sprechsaal 47, 359 u. 373.**

Über Mattgold für keramische Zwecke siehe die Arbeit in **Sprechsaal 1877, 416, 428 u. 1878, 75;** über Glanzgold siehe auch **Gentele, Dingl. Journ. 139, 436.**

Die im Handel befindlichen Glanzgoldpräparate sind, wie gesagt, schon gebrauchsfertig und ihre aus Sparsamkeitsgründen erfolgende Verdünnung setzt daher auch die Schönheit und Haltbarkeit der erhaltenen Vergoldung herunter. Im übrigen läßt sich besseres Haften des verdünnten Glanzgoldes auf Glas oder Porzellan dadurch bewirken, daß man die zu vergoldenden Stellen mittels des Sandstrahlgebläses rauht, dann eine Unterlage aufbrennt und schließlich das Glanzgold bei nicht zu niedriger Temperatur einbrennt. **(Techn. Rundsch. 1912, 130.)**

Druckfähiges Glanzgold, Glanzsilber und Glanzplatin gewinnt man nach **D. R. P. 44 044** aus den käuflichen Präparaten durch Ausfällung der Schwefelmetall-Schwefelharzverbindungen mit Äther und Verreiben der getrockneten Niederschläge mit Nitrobenzol und einem Zusatz von Schwefelbalsam zu einer streichfähigen Druckfarbe.

Die Beschreibung der Herstellung einer Gold-Schwefelharzlösung findet sich in **D. R. P. 109 681.** Vgl. **Hausen, Ind.-Blätter 1876, Nr. 47.**

Das erste zuverlässige Vergoldungsverfahren (abgesehen von der geheimgehaltenen Methode, die **Kühn** von 1830 an in Meißen anwendete) stammt von den **Gebr. Dutertre, Dingl. Journ. 161, 44** und geht von einer Goldlösung aus, die in folgender Weise bereitet wird: Man löst 32 g Gold in 128 g Salpetersäure und ebensoviel Salzsäure, fügt 1,2 g metallisches Zinn und 1,2 g Antimonbutter hinzu, verdünnt mit 500 g Wasser und erwärmt diese Goldlösung mit einem Balsam, den man durch Erwärmen von 16 g Schwefel, 16 g venezianischem Terpentin, 80 g Terpentinöl und 50 g Lavendelöl erhält. Der unter Salzsäureentwicklung entstehende, dicke, harzartige Edelmetall-Schwefelbalsam wird mit Schwefelkohlenstoff verrieben, mit dem er bei Anwendung nicht zu großer Mengen ohne Zersetzung mischbar ist. Es resultiert nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine ölige, das Gold in Lösung enthaltende Flüssigkeit, die zur Entfernung der Säure mit Wasser gewaschen wird, worauf man trocknet, 65 g Lavendelöl, 100 g Terpentinöl, 5 g Wismutfluß zusetzt und eindickt. Diese Lösung gibt auf dem Scherben eingebrannt eine ausgezeichnete reine, glänzende und haltbare Vergoldung. In ähnlicher Weise stellt man auch das Glanzsilber und Glanzplatin her. (Vgl. **Dingl. Journ. 182, 254:** Herstellung des Glanzgoldes.)

Nach **Salvétat, Leçon de Ceramique 1857** wird die Lösung des Goldes in Königswasser (10 g Gold) mit 100 g Äther geschüttelt, der das Gold aufnimmt, worauf man die ätherische Lösung mit einem Gemenge von 15 g Lavendelöl und einer Lösung fein verteilten Schwefels (erhalten durch Zersetzung von 20 g Kalischwefelleber mit 200 g Salpetersäure) in 5 g Nußöl und 25 g Terpentinöl vermischt. Das geschüttelte Gemenge wird dekantiert, man dampft den Balsam bis zur Sirupdicke ein, setzt ihm je 0,15 g basisch salpetersaures Wismutoxyd und borsaures

Bleioxyd zu und kann ihn nun ohne weiteres auftragen und einbrennen. (Vgl. **Grenon, Dingl. Journ. 1850, I, 378.**) Vgl. **ebd. 137, 273** und **Württemb. Gew.-Bl. 1870, Nr. 39.**

Weitere Vorschriften zur Darstellung von Poliergold veröffentlichte **P. Weißkopf** in **Dingl. Journ. 210, 65.** Man löst nach dem Verfasser ein 20-Markstück oder einen Dukaten in 10 g Salzsäure und 5 g Salpetersäure, dampft zur Trockne, verdünnt mit 750 ccm destilliertem Wasser und filtriert. Man bereitet ferner eine Lösung von 0,5 g Stärke- oder Milchzucker in 6 ccm Wasser und fügt je 6 ccm 80proz. Alkohol und Aldehyd hinzu. Die Flüssigkeiten werden mit 200 ccm 6proz. Ätznatronlösung bei Lichtabschluß vermischt, worauf sich nach einer Viertelstunde alles Gold als lockeres schwarzes Pulver abscheidet, das man bis zur Erzielung einer rein zimtbraunen Farbe mit Wasser wäscht und trocknet. 6 g dieses kolloidalen Goldes (die Waschwässer sind blaugefärbt) geben mit 1 g Wismutfluß gemischt nach dem Einbrennen eine ebenso dichte und deckende Schicht wie 10 g mit Eisenvitriol gefälltes Gold im Gemenge mit 1 g Wismutfluß. Die eingebrannte Farbe hat keinen messingartigen Charakter und läßt sich durch Reiben leicht mattieren. Vgl. **ebd. 197, 243.**

In **D. R. P. 78 725** ist vorgeschlagen, zur Vergoldung von Porzellan eine Mischung der alkoholischen Lösungen geschwefelter Harze oder Öle oder geschwefelter Harzölsäuren mit den alkoholischen Lösungen von Goldsalzen zu verwenden. Um einen glänzenden metallischen Überzug zu erhalten, ist das Einbrennen bei hohen Temperaturen notwendig.

Um die Menge des bisher zum Vergolden von Glas nötigen Glanzgoldes (10—12% metallisches Gold) auf 1,5—3% herabzusetzen, mischt man nach **D. R. P. 133 729** reine Gold- und Silberschwefelharzlösungen in ätherischen Ölen mit Wismutschwefelharzlösungen und brennt bei niedriger Temperatur (340—480°) ein. Man erreicht bei geeigneter Leitung des Verfahrens und Einhaltung gewisser Mischungsverhältnisse, daß das vorhandene Gold die Farbe des erzielten Silber-Goldüberzuges viel stärker gelb tönt, als dies die bei Rotglut einzubrennenden Präparate tun.

Nach **D. R. P. 109 496** vergoldet man keramische Waren durch Auftragen von gefälltem, in Flüssigkeiten suspendiertem Gold auf die glasierte und gebrannte Ware und Erhitzen auf 800°. Nach dem Brennen und Polieren überpinselt man die Vergoldungen mit Grundieröl, überstreut die Stellen mit gepulverter Glasur und brennt nochmals jedoch unter 800° ein.

Zum Vergolden von Porzellan werden nach **D. R. P. 211 827** die bereits gebrannten und glasierten Scherben an den später zu vergoldenden Stellen mit einer aus gleichen Teilen Tischlerleim, Kartoffelstärkemehl, Terpentinöl und Wasser bestehenden Masse überzogen und gebrannt. Zum Vergolden wird Glanzgold oder Massivgold oder eine Mischung von beiden (99 : 1) verwendet.

Über matte Vergoldung von Porzellangegenständen und ihre Verzierung siehe **D. R. P. 23 451 u. 29 566.**

Vor Aufbringung mattgoldener Verzierungen auf Glas (aus echtem Polier- oder Massivgold oder dem billigen Glanzgold) verfährt man nach **Keram. Rundsch. 1908, 168** am einfachsten in der Weise, daß man zunächst einen dünn aufgestrichenen Untergrund von 30 Tl. Gelbbraun, 5 Tl. Chlorkalk und 1 Tl. Glasur schwach einbrennt und dann das Gold aufträgt, um auch diese Schicht einzubrennen.

Zur Herstellung haltbarer Goldränder auf Glas werden nach einer Mitteilung der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. (**Keram. Rundsch. 1910, 58**) die auf gewöhnliche Weise mit Glanzgold geränderten Gläser bis zur Schwärzung mit einer Gebläseflamme schwach vorgebrannt. Nach dem Erkalten trägt man einen dicken wässerigen Brei von 10 Tl. gelber Erde und 0,4 Tl. entwässertem Kupfersulfat als Schutzschicht auf, erhitzt nun in der Gebläseflamme bis zur Rotglut und reibt den Schutzüberzug nach dem Erkalten trocken ab.

588. Platin-, Silber- und andere Metallüberzüge.

Zur Erzeugung von glänzenden Platinüberzügen auf Glas, Porzellan, Steingut u. dgl. schlug **Böttger** folgenden Weg der Gewinnung eines organischen Platinosols ein: In einem kleinen Porzellanmörser wird völlig trockenes, möglichst säurefreies Platinchlorid mit Rosmarinöl übergossen, und mit einem Pistill unter öfterem (ca. dreimaligem) Erneuern des Öles so lange durchknetet, bis aus dem bräunlichroten Chlorid eine pechschwarz aussehende, weiche, pflasterartige Masse geworden ist, in der man keine unzersetzten Chlorplatinpartikelchen mehr wahrnehmen darf. Man entfernt dann das gelblich gefärbte Rosmarinöl, verreibt die Masse mit dem fünffachen Gewicht Lavendelöl so lange, bis sie dünnflüssig und vollkommen homogen ist, und trägt sie möglichst dünn auf, da der Platinüberzug um so glänzender wird, je dünner die aufgestrichene Schicht ist. Hierauf werden die Gegenstände in einer Muffel oder über der Flamme eines Bunsenschen Leuchtgasgebläses bei ganz schwacher, kaum sichtbarer Rotglühhitze eingebrannt. Von fehlerhaft ausgefallenen Stücken läßt sich das Platin in der Weise wieder gewinnen, daß man sie mit gewöhnlicher Salzsäure begießt und dann mit einem Zinkstäbchen berührt, wobei sich das Platin in dünnen Blättchen vollständig ablöst. Die Flüssigkeit soll jedoch stets an demselben Tage verbraucht werden, an dem sie angefertigt wurde, da sie sonst an Güte verliert. Nach diesem Verfahren können fehlerfreie platinierte Hohlspiegel, sowohl kleinere für Mikroskope, als größere für astronomische Zwecke, hergestellt werden. (**Journ. f. prakt. Chem. 107, 43.**)

Nach **Polyt. Notizbl. 1863, Nr. 17** fällt man zur Herstellung einer Versilberungsflüssigkeit für Porzellan eine Lösung von Silbernitrat solange mit kohlensaurem Ammoniak, als ein Nieder-

schlag entsteht, wäscht ihn aus, verreibt ihn mit etwas basisch salpetersaurem Wismutoxyd und dickem Terpentinöl und verwendet diese Farbe, die etwa 10% des Silbergehaltes an Wismut enthält, direkt zum Aufmalen auf den Scherben. Nach dem Einbrennen in der Muffel erhält man eine schöne, matte Versilberung, die unter dem Polierstahl lebhaften Glanz annimmt. Die versilberten Ränder lassen sich, wenn sie angelaufen sind, mit etwas Cyankaliumlösung und Schlämmkreide leicht wieder reinigen.

Zur Herstellung des Silberschwefelresinates erhitzt man nach **D. R. P. 113 170** 3 g Kolophonium mit 50 g Schwefel auf 270°, löst das Reaktionsprodukt in 70 ccm absolutem Alkohol, erhitzt die Lösung mit einer Lösung von 6 g Silbernitrat in 6 ccm Wasser während 30 Minuten auf dem Wasserbade und gießt das Ganze in geschmolzenes Harz ein.

Stets ist es wichtig, das Silber mit genügenden Mengen von Flußmitteln einzubrennen, um zu verhüten, daß sich der Silberdekor von der fertigen Ware abwischen läßt. Häufig ist die Ursache des Abblätterns auch darin zu suchen, daß die Einbrennmuffel nicht dicht war, so daß reduzierende Kohlengase oder säurehaltige Dämpfe gleichzeitig mitgebrannter, mit Metalloxyden gefärbter Waren die einzubrennende Silberschicht erreichten. Es empfiehlt sich daher nach **Sprechsaal 1912, 697** die Muffeln vor dem Brande mit einem dichten pastösen Kitt aus 2 Tl. weißbrennendem Ton, 1 Tl. Schamottemehl und 0,5 Tl. Bleioxyd abzudichten. Ein gut eingebranntes Silbermuster wird dann auch während des Transportes der fertigen Ware durch schädliche Gase nicht nachteilig beeinflußt.

Um das Anlaufen der Gegenstände unter dem Einfluß von Schwefelwasserstoffgas zu verhindern, wird die versilberte Porzellanfläche vor dem Einbrennen, nachdem man sie, wenn nötig, mit Schlemmkreide und etwas Cyankaliumlösung gereinigt hat, mit einer hauchartigen Goldschicht überzogen. **(A. Rousseau, Dingl. Journ. 104, 304.)** Silberdekors, die nicht eingebrannt sind, zeigen naturgemäß wie alle nicht mit edelmetallhaltigen Schmelzfarben hergestellten Verzierungen nur sehr geringe Beständigkeit und dürfen nur mit lauwarmem Wasser ohne Sodazusatz gereinigt werden.

Zur Versilberung von Glas- und Porzellanwaren bemalt man den Gegenstand mit einer Mischung von 2 Tl. Silberpulver und 1 Tl. Bleiborat, brennt den Gegenstand, schlägt das Silber nieder und poliert es. Wesentlich billiger sind die Imitationen, die man erhält, wenn man eine Mischung von Kupfer mit Bleiborat einbrennt und das reduzierte Kupfer nachträglich versilbert. **(F. C. Stanley, Brass World 1905, 373.)**

Das Gelbwerden des in der Glasmalerei häufig verwendeten Poliersilbers auf der dem Glase anliegenden Rückseite, nach dem Einbrennen, hat nach **L. Springer** seine Ursache in der Höhe der Einbrenntemperatur. Das Einbrennen erfolgt am besten bei Dunkelrotglut (SK 022), also bei recht niederer Temperatur, da das Poliersilber bei richtiger Zusammensetzung auch dann genügend fest haftet, allerdings dürfen andere Farben oder Emails die höhere Einbrenntemperaturen erfordern, zu gleicher Zeit nicht mit eingebrannt werden. Aber auch die chemische Zusammensetzung des Poliersilbers ist im Gegensatz zu der Art des Flußmittels von Einfluß auf seine Verfärbung. Man verwendet am besten amorphes, glanzloses, reines, kohlensaures Silber und vermeidet glänzendes, vermutlich krystallinisches Silberpulver und kupferhaltige Präparate, die zum Abblättern neigen. **(Keram. Rundsch. 35, 159, 177, 190 u. 207.)**

Es ist gleichgültig, ob das Poliersilber zuerst allein aufgetragen und eingebrannt und dann erst das Email in einem zweiten Feuer befestigt wird, oder ob man beide in einem einzigen Feuer einbrennt; bei reinem Silberpulver und borsaurem Blei als Flußmittel braucht man eine Gelbfärbung des Poliersilbers auf der Rückseite und eine Färbung des Emails nicht zu befürchten. **(L. Springer, Keram. Rundsch. 24, 89 u. 95.)**

Zur Herstellung von Aluminiumverzierungen auf keramischen Waren bestäubt man die halbtrockene Zeichnung nach D. R. P. 88 139 mit Aluminiumpuder und brennt während höchstens $3^1/_2$ Minuten bei etwa 500° ein.

Zum Überziehen von Tonwaren mit Aluminium brennt man eine Mischung von fettsaurer und harzsaurer Tonerde mit ätherischen Ölen und Aluminiumbronzepulver ein. Man kann auch Metalle auf diese Weise durch bloßes Erhitzen der Schicht in einer Bunsenflamme, in der Muffel, im Gebläse oder im Glühofen verzieren. **(D. R. P. 29 891 und 35 667.)**

Zur Herstellung von Silber- oder Aluminiumschriftzeichen auf Biergläsern trägt man nach **Sprechsaal 1912, 224** flüssiges Glanzsilber mittels eines Kautschukstempels auf das gut gereinigte Glas auf, läßt trocknen und brennt in der Muffel bei schwachem Glanzgoldfeuer ein. Aluminiumschrift erzeugt man z. B. auf folgende Weise: Man stempelt fein verteilten Druckfirnis, den man zur Erhöhung der Sichtbarkeit mit etwas Berlinerblau gekocht hat, auf das Glas auf, bestäubt noch feucht mit Aluminiumbronzepulver, entfernt den Überschuß und brennt nach dem Trocknen bei schwachem Feuer ein. Die so erhaltenen Metallstempel sind natürlich haltbarer als jene, die man nur durch Aufdrucken mit Wasserglas als Bindemittel ohne späteres Einbrennen erhält. Es ist wesentlich, daß das Alumimium bei Herstellung von Buchstabenverzierungen auf Bierbechern nicht siliciumhaltig ist, da das Silicium infolge seines großen Ausdehnungskoeffizienten die Buchstaben absprengt. Außerdem muß man das Aluminium mit Dicköl und nicht mit Terpentinöl allein verreiben.

Bei Herstellung von Metallverzierungen auf Ton oder Glas durch Druck kann man sich, um den Metallverbrauch wesentlich zu verringern, des Verfahrens des **D. R. P. 90 500** bedienen,

demzufolge das Anschmelzmittel gemeinschaftlich mit dem Druckmittel aufgetragen wird, worauf man das flußfreie Metallpulver auf die Zeichnung stäubt.

Um auf keramischen Gegenständen metallische Verzierungen anzubringen, überträgt man die Zeichnung nach einem bekannten Vervielfältigungsverfahren mit Metall und Flußmittel, brennt dann das Metall ein und bringt die Gegenstände je nach der Dicke des Überzuges längere oder kürzere Zeit in ein galvanisches Bad. **(D. R. P. 132 856.)**

Zum Metallisieren (Verspiegeln) von Glas, Porzellan, Asbest, Schiefer usw. überzieht, bzw. tränkt man die Unterlage nach **D. R. P. 134 738** mit den Doppelverbindungen der Halogen-Edelmetallsalze unter Zusatz von Methyl-, Äthyl- oder Amylsulfid in Bromoformlösung. Die Reduktion der Metalle und ihre Abscheidung auf der Unterlage in glänzend metallischer Form erfolgt durch Erhitzen.

In **D. R. P. 247 849** ist ein Verfahren der Metallisierung von Kohle beschrieben, das nach Zusatz **D. R. P. 250 963** auch auf keramische Waren übertragbar ist. Man kann den zu metallisierenden Körper vorher ganz oder teilweise mit einem Kohlenüberzug versehen oder der Ton- und Porzellanmasse bei der Herstellung Kohle beimengen, doch überstreicht man den keramischen Gegenstand am besten mit einer Zucker-, Gerbsäure- oder Leimlösung, bettet ihn sodann in eine Sauerstoffverbindung des Metalles ein, mit dem er überzogen werden soll (z. B. Kupferhammerschlag) und erhitzt auf 300—400°, so daß der organische Körper verkohlt und an den betreffenden Stellen Kupfer niedergeschlagen wird.

Zur Herstellung von Metallverzierungen auf Tonwaren in einem einzigen Brande beklebt man den Gegenstand nach **D. R. P. 270 648** mittels eines leicht schmelzbaren, durchsichtigen Flusses auf der Glasur mit dünnen, metallischen Glanzblättchen, bedeckt die Ränder mit etwas Fluß, schmilzt das Metall in leichtem Feuer an und überzieht zugleich mit einer schützenden durchsichtigen Glasurschicht.

Nach einem Referat in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1908, 390** setzt man die Porzellangegenstände, um sie mit einer glänzenden ungefärbten Zinkschicht zu überziehen, in einem von der Luft abgeschlossenen mit Wasserstoffgas gefüllten Raume der Einwirkung von Zinkdämpfen aus (Cowper Prozeß [133]).

589. Reflexe, Ätzen und Lüsterfarben. — Reduktionsätzen.

Ältere Angaben über die Lasierverfahren zum Färben des Glases mit Silbersalzen von **M. Müller** finden sich in **Glashütte 1881, 101.**

Die verschiedenen Lüsterfarben für die keramische Industrie sind in einer kurzen Übersicht in **Farbe und Lack 1912, 71** zusammengestellt.

Über silberhaltige Lüster auf Glas, Glasflüsse mit Goldpurpur und farbige Gläser (ebenso über Schmelzfarben für Glas) siehe **R. Zsigmondy, Dingl. Journ. 306, 68 u. 91.** Vgl. **Sprechsaal 1894, 123.**

Man kann allgemein sagen, daß sich die Metallschichten und die Lüsterfarben auf keramischen Waren nur durch die Dicke und die Art der Erzeugung ihres Glanzes unterscheiden. Während nämlich Metallüsterfarben hauchartig dünn auf dem Scherben aufliegen und meistens schon während des Einbrennens im Glanze oder vielmehr Schiller entstehen, bedürfen die wirklichen Metallniederschläge, die durch Galvanisieren oder Einbrennen von Metallen in keramische Waren entstehen, nachträglich noch der Politur.

Die Herstellung von Lüstereffekten, also metallischen Reflexen, auf glänzenden, bei SK 08 gebrannten Glasuren, vollzieht sich unter dem Einfluß von Leuchtgas als dem besten Reduktionsmittel leicht, während die Erzeugung mattschillernder Reflexe, die durch einen Überschuß von Zinkoxyd, Titansäure oder Tonerde entstehen, schwierig und oft sogar unmöglich ist. Man muß unterscheiden die auf chemische Reaktionen zurückführbaren, durch Reduktion entstehenden Irisfarben, von den ihnen sehr ähnlichen Effekten, die im oxydierenden Feuer entstehen und rein physikalisch auf einer mehr oder weniger feinen Verteilung der Moleküle in der Glasurschicht beruhen. In letzterem Falle kommt deshalb auch nur schwer eine innige Verbindung mit der Unterlage zustande und man muß die in fetten Ölen gelösten, mit dem Pinsel aufzutragenden metallorganischen Verbindungen deshalb mit Wismutoxyd vermischen, das als Flußmittel dient und das Festhaften vermittelt. Wegen dieser durchgreifenden Unterschiede empfiehlt es sich auch verschiedene Bezeichnungsweisen zu wählen und die durch Reduktion entstandenen metallischen Reflexe, von den im oxydierenden Feuer mit Hilfe harzsaurer Metalle erzeugten metallischen Lüstern zu unterscheiden. **(Sprechsaal 1907, 450 u. 466.)**

Zur Verstärkung des Überzuges und zur Erzielung fest haftender, stark reflektierender Metallschichten oxydiert man nach der ersten Reduktion und wiederholt hierauf Reduktion und Oxydation. **(D. R. P. 145 629.)**

Lüsterfarben auf Porzellan werden ganz allgemein durch eine Metallsalzlösung erzeugt, die man nachträglich schwach einbrennt. Je nach der Dicke des meist aus einer metallartigen Harzseife bestehenden Überzuges, erscheint dann die Lüsterfarbe entweder sofort oder man muß bei dickem Auftrag den gebrannten Gegenstand so lange mit dem Polierstahl bearbeiten bis die gewünschte Färbung hervortritt. Man teilt die Lüster ein in farblose und gefärbte Lüster. Erstere werden durch Fällung einer Harzseife, z. B. mit eisenfreiem Alaun, erhalten, während letztere bei Anwendung der verschiedenen gefärbten Schwermetallsalze entstehen.

Zur Herstellung metallischer Reflexe auf Glas bedient man sich nach **B. Müller, Sprechsaal 1911, 130 u. 144** des folgenden Verfahrens: Man rührt verschiedenartige Metallverbindungen mit gebrannter, gelber Erde, unter Zusatz von Gummi arabicum fein an, streicht auf und brennt bei Rotglut reduzierend ein. Die Mengen der Metallverbindungen sind natürlich maßgebend für den Farbton. Kupferüberschuß führt zu roten Tönen, Silber gibt goldige, Wismut blaue Töne. Die Dauer und Stärke der Reduktion, die derart vorgenommen wird, daß man während des Brennens kohlenstoffreiche Substanzen (Kohle, Naphthalin, Asphalt, Kolophonium usw.) in die Muffel einbringt, oder Leuchtgas einleitet, wenn die Gläser rotglühend sind, ist ebenfalls von größtem Einfluß auf die gewünschten Farbtöne. Je höher die Temperatur ist, desto gedämpfter sind die erhaltenen Farben. Eine sog. Kupferätze, das ist eine rubinrote Glaslasur, wird nach **S. 109** z. B. aus folgenden Gemischen erhalten: 1 Tl. Kupferoxyd, 5 Tl. Pfeifenton oder 2 Tl. Kupfervitriol und 1 Tl. Pfeifenton oder 3 Tl. Kupferhammerschlag, 1 Tl. Eisenhammerschlag und 20 Tl. Ocker. Man trägt mittels eines Pinsels, die mit Terpentinöl oder Leimwasser angerührten Gemische auf und brennt in dichtverschlossener Malermuffel 1—2 Stunden bei starker bzw. gewöhnlicher Rotglut; nach langsamem Abkühlen wird das grünlich erscheinende Glas gewaschen, getrocknet und im reduzierenden Feuer (Einlegen kleiner Holz- und Kohlenstückchen auf den Boden der Muffel) nochmals zur Rotglut erhitzt. Das Glas ist nun Rubinrot, ein ev. brauner Hauch wird durch abermaliges Erhitzen, jedoch bei gewöhnlicher Atmosphäre entfernt. Als Gelbätze verwendet man ein Gemisch von 1 Tl. Schwefelsilber und 1 Tl. Ocker, für Grün 5 Tl. Ocker und 1 Tl. chromsaures Kali, für Blau 5 Tl. Ocker und 1—2 Tl. Smalte. Statt dieser Ätzen lassen sich auch Lüsterfarben verwenden.

Die Resultate von Studien und Versuchen über die Rotätze auf Glas, die Ätzmassen aus Gelberde und wechselnden Mengen von Kupferoxyd oder Kupfersulfat, ferner die Bedingungen für den eine schöne tiefrote Rubinierung bewirkenden Reduktionsbrand bespricht **L. Springe** in **Sprechsaal 1916, 50, 56, 64, 75, 80 u. 88; 1917, 95, 104 u. 111.** Reine Sodagläser sind zum Rotätzen völlig ungeeignet und auch ein hoher Kalkgehalt des Glases wirkt ungünstig auf die Bildung der Rubinfärbung ein. Am besten eignen sich Pottaschegläser, auf denen man mit Kupferoxyd, das sonst zur Herstellung von Rotätzen dient im gewöhnlichen Feuer oder auch auf dem Wege der Vereinigung des Gelbätzeffektes mit blaugefärbtem Glas eine Grünätze erhalten kann. Eine Schwarzätze erzeugt man nach dem alten Verfahren der Rotätzherstellung nicht in drei, sondern in zwei Bränden in der Weise, daß man im ersten Brande die Kupferverbindungen einbrennt und nach dem Abwaschen in einem zweiten Brande reduziert. Brennt man dann die mit einem festhaftenden, schwarzspiegelnden Farbton versehenen Gläser im dritten Brande, so erhält man die bekannte Rotätze. Auf ähnliche Weise läßt sich ein lebhafter Goldspiegel erzeugen, wenn man eine gewöhnliche Gelbätze in einem zweiten Brande wie bei der Schwarzätze reduzierend brennt. Zusammenfassend kommt der Verf. zu dem Ergebnis, daß sich Farbätzen auf Glas, von den teueren Edelmetallen abgesehen, nur mit Kupfer- und Silberverbindungen ausführen lassen. Jedenfalls kann man im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen eine Blauätze mit Kobaltverbindungen oder mit gewissen seltenen Elementen auf Glas ebensowenig erzielen, als trotz Anwendung höchster Einbrenntemperaturen eine Grünätze mit Chrom- und Eisenverbindnngen. Vgl. **Keram. Rundsch. 24, 211.**

Nach **S. Reich, Töpf. u. Ziegl.-Ztg. 1889, 330** überstreicht man Gläser oder Geschirre zur Herstellung von metallischen Reflexen mit einer Lösung von Silbernitrat, Kreide, Ruß, Schwefel, Krapplack, Braunstein und Eisenoxyd, brennt im nicht zu scharfen Muffelfeuer, entfernt nach der Abwanderung des Silbers in die Oberfläche des Gegenstandes die Mischmasse und erhitzt nochmals schwach etwa 5—6 Minuten in einer Kohlenoxydatmosphäre. Der festhaftende metallisch glänzende Überzug zeigt in der Durchsicht eine Farbe von lichtem Gelb bis zu Dunkelgrün und -braun und einen metallischen Glanz von Silber-, bis zu Rot- und Grüngoldtönen.

Nach **D. R. P. 44 949** erhält man ein silberhaltiges Glas, das im Reduktionsfeuer Gold- und Silberglanz annimmt aus einem Satz, der aus 70 kg Sand, 50 kg Mennige, 12 kg Pottasche, 4 kg Soda und 12 kg metallischem Antimon besteht. Man fügt schließlich eine Lösung von 300 g Silber in verdünnter Salpetersäure zu und achtet darauf, daß keinerlei oxydierende Substanzen wie Salpeter oder Arsenik, ferner auch kein Eisen in dem Satz vorhanden sind. Reduziert wird wie üblich mit Koksfeuergas oder durch Verbrennung harzigen Holzes. (Vgl. **Sprechsaal 1911, 142.**)

B. Müller, Sprechsaal 1912, 421 u. 437 stellt die Reduktionssätze her durch Versetzen eines Gemenges von 100 g gebrannter gelber Erde, 2,5 g Kupferoxyd und einer Lösung von 10—15 g Silbernitrat in 70—100 Tl. Wasser mit etwa 16—25 ccm 12,4 proz. Salzsäure so lange, als sich noch Chlorsilber ausscheidet. Diese Masse, die demnach aus einem Gemenge von Gelblasur und Kupferlasur besteht, wird mit Gummi arabicum als Bindemittel auf verschiedene Weise aufgestrichen und in besonders konstruierten Öfen eingebrannt. (Vgl. **C. Wetzel, Keram. Rundsch. 1908, 407.**)

Zur Aufnahme von Silberlasur darf das Glas nach **Sprechsaal 1912, 726** nicht zu viel Alkalien enthalten, damit es bei der Einbrenntemperatur nicht völlig erweicht oder Fehler erhält. Es ist daher zweckmäßig zur Herstellung von Silberlasur vom Silberoxyd auszugehen, das einen kräftigeren Ton gibt als das Chlorsilber, wobei man das Silberoxyd zweckmäßig mit scharf ausgeglühtem Ton, Ocker oder einem anderen Verdünnungsmittel mischt, das bei der Einbrenntemperatur weder schwindet noch mit dem Glas zusammensintert. Das Silberoxyd erhält man durch Ausfällung einer Silbersalzlösung mit Barytwasser, worauf man den Niederschlag nach dem Auswaschen mit dem 5fachen Gewicht Pfeifenton, Wasser und einigen Tropfen Gummiarabicum zu einem streichbaren Brei verreibt und diesen auf das mit Salzsäure gereinigte Glas aufträgt. In einer

anderen Vorschrift wird empfohlen zur Erzielung verschiedener Nuancen der Silberlasur von Rot bis Hellgelb für 1 Tl. Silber 5—25 Tl. Eisenoxyd mitzuverwenden.

Zur Färbung oder farbigen Verzierung von Glasgegenständen wird die Oberfläche des fertigen Gegenstandes nach **D. R. P. 61 568** mit einem wanderungsfähigen Farbmittel (Silbersalze, Bleiglanz, Bleisuperoxyd, Schwefelkupfer und andere Kupfersalze) mit oder ohne Zusatz von Ocker bedruckt, worauf man den Gegenstand erhitzt und so eine Einwanderung der aufgedruckten Substanz in die Glasmasse bewirkt.

Um Glas durch Lasur gelb zu färben taucht man es nach **R. Zsigmondy, Sprechsaal 1895, 1039** in möglichst heißem Zustande in eine Schmelze von Phosphorsalz und Silbernitrat und läßt in der Schmelze möglichst rasch erkalten. Nach dem Erkalten springt der Überzug aus Phosphorsalz von dem Glase ab und dieses erscheint gelb lasiert. Thüringer Glas färbt sich am leichtesten, in dem Maße jedoch als die Schmelzbarkeit steigt (Tafelglas, Spiegelglas, böhmisches Glas), vermindert sich die Fähigkeit des Glases sich anzufärben. Bezüglich der Versuchsreihen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Zur Herstellung eines metallischen, stark glänzenden Überzuges auf mit Kupfer- oder anderen Metallsalzen gefärbten Glasgegenständen überzieht man diese nach **D. R. P. 147 583** mit Paraffin, taucht sie in feingeschlemmten Ton und erhitzt in einer Muffel unter Luftabschluß bis zur Rotglut.

Zur Herstellung marmorierten Glases bestreut man das Glas nach **D. R. P. 125 889** an der Pfeife mit Metallen (z. B. Silber) oder Metallverbindungen, überzieht mit einem durchsichtigen Überfang und bläst fertig. Die Silberverbindungen werden durch die Hitze reduziert und es entstehen wolkige oder marmorartige Trübungen.

590. Glas- und Porzellan-Metallüster.

Eine umfassende Arbeit über Porzellan-Lüsterfarben veröffentlicht **H. Schwarz** in **Dingl. Journ. 197, 251.** Verfasser beschreibt die Herstellung der nötigen Metallharzseifen aus Harz, Soda, und Metallsalzen und im weiteren die Herstellung der farblosen Lüster (Wismut-, Blei-, Tonerde- und Zinklüster), ferner die gefärbten Präparate mit Verwendung von Eisenoxyd, Uranoxyd, Mangan- und Nickeloxydulsalzen, dann die Chrom-, Kupfer-, Kobalt- und Cadmiumlüster und schließlich die Kombinationslüster, zu denen er die Glanzgoldfarben, die Wismutoxyd-Chromoxydlüster und andere Kombinationen rechnet. So mischt man z. B. zur Erzeugung von Lüsterfarben auf keramischen Erzeugnissen Glanzgold mit wechselnden Mengen Wismutfluß (aus 12 Tl. basisch salpetersaurem Wismutoxyd und 1 Tl. Boraxglaspulver). Goldreflexe erhält man durch Vermischen von 10 Tl. Glanzgold mit 2 Tl. Wismutfluß, rosenrote Reflexe durch Mischen von 4 Tl. Glanzgold mit 2 Tl. Wismutfluß, hellblaue Reflexe aus 2 Tl. Glanzgold und 8 Tl. Wismutfluß usw. Vgl. **Farbenztg. 1912, 2585.**

Die Beschreibung der Herstellung des Goldlüsters für Porzellan von **Gentele** in **Dingl. Journ. 137, 273** (aus Leinöl-Schwefelbalsam und zinnhaltiger Goldchloridlösung) zeichnet sich vor anderen durch die exakten Angaben aus.

Lüsterfarbmassen für Glas erhält man nach **Sprechsaal 1911, 109** allgemein durch Anrühren eines Metalloxydnitrates mit dem doppelten Gewicht Kolophonium und demselben Gewicht Lavendelöl auf dem Wasserbade; nach dem Abkühlen setzt man noch einen Gewichtsteil Lavendelöl und 2 Tl. Wismutfluß hinzu und streicht auf.

Zur Herstellung lasierter Tafelgläser soll man nach **J. B. Miller, Dingl. Journ. 242, 57** die Farben nicht wie es bisher geschah mit dem Pinsel aufstreichen, sondern man soll sie aufstäuben; vorher werden natürlich die Tafeln mit einem Anstrich versehen, der das Haften des Staubes begünstigt und den man z. B. durch Vermengen von 3 Tl. Terpentinöl, 1 Tl. Firnis und etwas Glycerin erhält. Für transparente Tafelglas-Lasurfarben kommen an Metallen nur Silber und Kupfer als goldgelbe bzw. rote Farbe in Betracht; diese Gläser sind eigentlich Überfanggläser, da die Farbendecke sich mit der Oberfläche des Glases fest verbindet. Durch Wahl geeigneter Metalloxyde kann man jedoch auch opake bis höchstens durchscheinende Lasurfarben aufbringen, die man durch eine leichtflüssige Glasmasse mit der Oberfläche des Glases verbindet.

Zur Erzeugung der gelben Silberlasurfarbe bestreicht man das Glas mit einem auf glasiertem Tonscherben gebrannten und mit ihm gemahlenen Gemisch von 5 g Silber (als Nitrat), 50 g Eisenoxyd und 20 g Schwefelsäure und brennt die Schicht im oxydierenden Feuer ein. (**E. Siegwart, Glashütte 1872, 192.**)

Die glänzend gelben Silberlüster, die man auf weißem Porzellan mit Chlorsilber oder mit einer Lösung von Silberseife in Fetten oder ätherischen Ölen erhält, gehen in einen prachtvoll grünen Kantharidenlüster über, wenn man diese Salze auf blau gefärbtem Porzellan einbrennt. (**Edelmet. Ind. 1912, 285.**)

Zur Herstellung besonderer Silberlüsterverzierungen, die moiréartige, durch rötliche Ränder begrenzte marmorierte Zeichnungen zeigen, in deren Mitte sich matte Goldflecken befinden, brennt man nach **H. Schwarz, Dingl. Journ. 226, 306** den Silberlüster bei schwacher Hitze auf das Porzellan auf, übermalt mit Glanzgold und brennt nochmals schärfer ein, so daß sich das Silber zusammenzieht und die marmorierten Zeichnungen zeigt.

Nach **C. Marx** und **J. Wallensteiner, Württemb. Gew.-Bl. 1885, 22** bestehen die kupferigen Glasköpfe auf Stecknadeln aus einem Satze der 45 Silbersand, 35 Mennige, 11 Soda, 2 Kalisalpeter, 3,25 Braunstein, 2,5 Kupferoxyd und 0,25 salpetersaures Wismut enthält. Der Quarz-

sand kann durch gewöhnliches Kalknatronglas und Kieselgur ersetzt sein. Die Glasmasse ist zunächst fast schwarz, an den Kanten grün und durchsichtig, behält dieses dunkle Aussehen auch beim ersten Schmelzen, zeigt jedoch beim Wiederanwärmen im Innern der Gebläseflamme den glänzenden Kupferlüster, der dem Glase das Aussehen polierten Kupfers verleiht.

Einen farblosen Lüster, der keine Deckkraft besitzt, die Farbe der Unterlage durchscheinen läßt und sie glänzend und irisierend macht, erhält man durch Fällen einer wässerigen, warmen Lösung von 4,75 g Alaun mit 300 ccm Natronharzseifenlösung. Diese Tonerdeharzseife filtriert man ab, trocknet, löst sie in Terpentinöl und füllt die hellgelbe Flüssigkeit, den fertigen Lüster, zur Aufbewahrung in eine Flasche. Die Harzseife erhält man aus 90 g Harz und 300 ccm Normalnatronlauge, verdünnt mit dem 10fachen Vol. Wasser. **(Sprechsaal 1889, 578.)**

Zur Erzeugung von Wismutlüster auf Porzellan erhitzt man nach **Salvétat, Dingl. Journ. 157, 65** 10 Tl. salpetersaures Wismutoxyd, 30 Tl. Kolophonium und 75 Tl. Lavendelöl auf dem Sandbade vorsichtig bis zur Homogenität und streicht die verdickte Masse gleichmäßig auf den Scherben auf. Zur Herstellung farbigen Lüsters verfährt man in ähnlicher Weise, indem man z. B. für Gelb 30 Tl. Kolophonium mit 10 Tl. salpetersaurem Uranoxyd, für Rostfarbe mit 30 Tl. salpetersaurem Eisenoxyd, für Goldton mit Uran-Eisen-Wismutsalz und mit dem Lavendelöl zu einer homogenen Masse mischt. Oder man verreibt zur Herstellung irisierender Regenbogenlüster eine Goldlösung mit Terpentinöl, läßt trocknen, verreibt mit Lavendelöl und verrührt 1Tl. dieser goldhaltigen Substanz mit 1, 2 oder 3 Tl. Wismutfluß. Die Masse wird mittels eines Pinsels auf den Scherben aufgestrichen und mit Uranlösung überdeckt. Man erhält so die verschiedenartigsten Effekte.

Zur Herstellung von Lüsterfarben löst man nach **R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. 1882, 186** 10 g Wismut in Königswasser, dunstet bis zur dünnen Sirupkonsistenz ein, läßt erkalten und setzt 50 g mit etwas Wasser verflüssigte Carbolsäure zu. Dann läßt man einige Stunden stehen und verrührt auf dem Dampfbade mit einem Glasstab solange, als noch salzsaure Dämpfe entweichen und bis ein Probetropfen sich in Nitrobenzol klar löst; dann löst man das Ganze in Nitrobenzol oder in einem Gemisch von Nitrobenzol und Spiköl und erhält so ein zum Gebrauche fertiges Präparat. Ebenso wie diese Wismutfarbe stellt man auch Zinnlüster aus metallischem Zinn her, während man zur Gewinnung von Uranlüster 15 g salpetersaures Uranoxyd in 40 g reiner Salzsäure löst und weiter verarbeitet wie oben. Ähnlich gewinnt man auch Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltlüster aus den entsprechenden Chloriden.

Zur Herstellung von Lüsterfarben auf Porzellan überstreicht man nach **C. Tittel, Sprechsaal 1902, 1886** die im Scharffeuer aufgebrannte Glasur des Porzellanes, die 2,5% Kobaltoxyd enthält zunächst mit Wismutoxyd und brennt die Gegenstände bei SK 09, dann wird mit einem Gold-Zinnpräparat (Purpurlüster von Heraeus) überzogen und bei schwachem Glanzgoldfeuer eingebrannt; schließlich überzieht man mit einem Uran-Wismut-Goldlüster, der die eigentliche Wirkung hervorbringt und hergestellt wird, durch Mischen von 20 g Uranlüster, 10 g Wismutlüster und 1 g Glanzgold; dann wird bei SK 015 nochmals eingebrannt.

Haltbare Metallüster auf Glas oder Porzellan werden nach D. R. P. 94 862 erhalten, wenn man die käuflichen Metalloxydlüster vor dem Auftragen mit Lösungen von Metallsalzen (Chloriden des Phosphors, Chloriden, Nitraten oder Acetaten des Titans, Wolframs u. dgl.) in ätherischen Ölen behandelt. Durch diese Behandlung werden die Metallüster, die man im allgemeinen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur aufbrennt in Phosphate, Titanate, Wolframate u. dgl. übergeführt, die sich durch große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Atmosphärilien auszeichnen.

Nach **D. R. P. 108 681** verwendet man zur Herstellung roter Lüsterfarben auf Glas, Gold-Schwefel-Harzlösungen, wie sie zur Herstellung von Glanzgold gebraucht werden, und Lösungen organischer Siliciumverbindungen, die man aus Alkoholen, ätherischen Ölen oder Harzlösungen mit Siliciumchlorid erhält. Wesentlich dabei ist, daß solche organische Substanzen gewählt werden, die mit dem Siliciumchlorid in Reaktion treten, ohne sich zu zersetzen, und die nachher nicht fällend auf die Goldharzlösungenein wirken. Statt des Siliciumchlorides kann auch Siliciumbromid genommen werden, ferner Siliciumjodid, -fluorid, -oxychlorid, Siliciumchloroform usw. Statt der Alkohole können auch genommen werden: Ketone, Mercaptane, Aldehyde, additionsfähige Kohlenwasserstoffe mit doppelten Bindungen. Beispiel: Zu einer Mischung von 20 g Benzylalkohol, 30 g Mitchamöl und 50 g Terpentinöl werden 15,2 g Siliciumtetrachlorid unter Abkühlung langsam hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird hierauf unter Kochen auf 37 g eingedampft, dann nochmals mit 15 g Mitchamöl und 20 g Terpentinöl versetzt und abermals eingedampft. Nach vollendeter Operation ist der Kieselsäuregehalt der Lösung zu bestimmen und diese mit einer Goldlösung von bekanntem Gehalt in solchen Verhältnissen zu mischen, daß 0,2—5 Tl. Kieselsäure auf 1 Gewichtsteil metallisches Gold kommen. Beim Verhältnis 1 Tl. Gold : 0,2 Tl. Kieselsäure erhält man nach dem Einbrennen purpurviolette Lüster, beim Verhältnis 1 Tl. Gold : 0,7—1 Tl. Kieselsäure hochrote Farben und bei noch größeren Mengen Kieselsäure rosenrote Lüster. Die so erhaltenen Lüsterfarben verändern häufig nach dem Einbrennen ihr Aussehen. Um die Farben haltbar zu machen ist es in vielen Fällen notwendig, den Präparaten gelöste Metalloxyde zuzusetzen; dadurch kann den Farben auch eine andere Nuance gegeben werden. So z. B. erteilt ein Zusatz von Wismutresinat den Farben einen violetten Ton und größere Haltbarkeit, Zink-, Barium-, Calcium-, Strontium-, Cer-, Zirkonresinat ändern die Farbe nur in geringem Grade, erhöhen aber die Widerstandsfähigkeit der eingebrannten Lüster. Ähnlich wirkt Bleiresinat. Durch Zusetzen zweier oder mehrerer Resinate werden die Einzelwirkungen oft erhöht. Gelbrote Lüsterfarben

entstehen nach **Zusatz D. R. P. 113 170** durch Verwendung einer bei 270° verschmolzenen Mischung von 3 g Kolophonium und 50 g Schwefel, gelöst in 70 ccm absolutem Alkohol, mit einer Lösung von 6 g Silbernitrat in 6 ccm Wasser; das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Silber-Schwefelresinat wird in Spiköl gelöst und kurz vor dem Gebrauch mit der obigen kieselsäurehaltigen Goldschwefelharzlösung vermischt, dann wird in rauchfreier Muffel schwach eingebrannt. Die Herstellung der Lüsterfarben geschieht durch Mischen der im Hauptpatent angeführten Rot- oder Rosalüster mit obiger Silberschwefelharzlösung. Schönes Rubinrot durch Mischen der Farben enthält: 2% Gold, 2% Siliciumhydroxyd 1% Silber, 0,4% Kalk und 0,5% Zinkoxyd.

Zur Herstellung goldhaltiger Lüsterfarben für Glas verwendet man nach D. R. P. 116 855 Gemenge von 2 Tl. Feingold mit bis zu 4 Tl. Borsäure oder organischen Borsäureverbindungen und ihre Lösung in Alkoholen, ätherischen Ölen, Harzlösungen usw.

Zur Herstellung kobalthaltiger, blauer Lüsterfarben ohne Gold für Glas oder Porzellan brennt man ein Gemenge der Lösungen von organischen Kobalt-, organischen Zink- und organischen Siliciumverbindungen, zur Erzielung dunkelblauer Lüster unter weiterem Zusatz organischer Natrium- und organischer Borsäureverbindungen wie üblich ein. Die organischen Metallverbindungen gewinnt man durch Verschmelzen von Kolophonium, z. B. mit Kobaltacetat, während die organischen Siliciumverbindungen in der Weise erhalten werden, daß man Siliciumtetrachlorid mit Lösungen von Harzen oder ätherischen Ölen in Alkohol oder anderen mit Siliciumtetrachlorid nicht reagierenden, organischen Substanzen kocht, bis alle flüchtigen Bestandteile verjagt sind. Die Lösungen organischer Borsäureverbindungen gewinnt man durch Erhitzen von geschmolzener Borsäure mit Isobutylalkohol, bis bei 250° der überschüssige Alkohol verdampft ist und ein Rückstand hinterbleibt, der 12% Borsäure enthält und wie alle anderen genannten, organischen Metall- und Metalluidverbindungen in ätherischen Ölen vollständig löslich ist. **(D. R. P. 283 791.)**

Zur Herstellung eines metallfarbigen Überzuges auf Porzellan-, Steingut- und Feinsteingutgegenständen schmilzt man dem Gegenstand zuerst eine schwarze Scharffeuerglasur auf, bestreicht dann zur Erzeugung eines messingfarbigen Überzuges mit ölverdünntem Heliotroplüster, für Kupferfarbe mit einem mit Öl verdünntem Gemenge von 2 Tl. Violettlüster, 2 Tl. Heliotroplüster und 1 Tl. dunkelblauem Lüster und brennt die Gegenstände dann in der Muffel nochmals ein. In ähnlicher Weise kann man mit 3 Tl. blauem Lüster und 1 Tl. Glanzsilber nickelfarbige Überzüge erhalten. Gegenüber den Metallgegenständen haben diese keramischen Erzeugnisse den Vorteil, daß sie nicht anlaufen und nicht geputzt zu werden brauchen. **(D. R. P. 292 105.)**

Nach **D. R. P. 36 001** wird die zu bemalende glasierte Fläche aus Porzellan oder Steingut zur Herstellung von Mattgold oder Mattlüster zuerst vollständig mit einer Metallfarbe bestrichen, die aus färbendem Metalloxyd, Mennige, Quarz, Borax und etwas Dammarlack als Anreibemittel besteht, worauf man, wenn dieser Überzug trocken ist, die Zeichnung mit gefärbtem Nelkenöl aufmalt. Wischt man dann nach einigen Minuten das Öl ab, so nimmt dieses die darunter befindliche Mattfarbe mit, und man erhält die Zeichnung dann beim Einbrennen im Muffelfeuer an den nicht mit Öl bestrichenen Stellen. Man ätzt sodann die dekorierte Fläche mit 0,37 proz. wässeriger Flußsäure, um die Mattfarbe zu entfernen, überstreicht die Fläche mit Glanzgold oder Glanzlüster und brennt abermals ein, so daß man an den Stellen, an denen die Mattfarbe fortgeätzt wurde, matte Zeichnungen in sonst glänzendem Grunde erhält.

591. Chlorid- und Metalldampfiriseffekte. — Sulfid- und Oxydationsfärbungen.

Die Herstellung der „Flowing colours“ auf Steingut und englischem Porzellan, also der Lüsterfarben, die durch verdampfende Chlormetalle gebildet werden, ebenso wie die Erzeugung des Goldlüsters beschreibt **Gentele in Dingl. Journ. 137, 273 u. 284.**

Zur Herstellung einer irisierenden Glasur löst man nach **Anthoine** und **Genoud, Dingl. Journ. 183, 412,** gleiche Teile Platin und Aluminium in Königswasser, vermengt das erhaltene Doppelsalz mit feingemahlener Glasurmasse, trägt dieses Gemenge als Glasur auf und brennt es auf dem Scherben in der reduzierenden Flamme ein. Nach dem Erkalten zeigt der Gegenstand dann die bekannten irisierenden Effekte.

Zur Herstellung irisierender Gläser setzt man den Gegenstand bei hoher Hitze den Dämpfen einer Mischung von kohlensaurem Baryt, einem Strontiumsalz und einem Zinnsalz aus und erhält so die verschiedenen roten, blauen usw. Farben, wobei nach **P. Weißkopf, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1876, 287,** das Chlor insofern die Hauptrolle spielen dürfte, als es beim Verbrennen der Metallsalze mit diesen leicht flüchtige Chloride gibt, die das Glas färben.

Die nähere Beschreibung des **Weißkopfschen** Verfahrens zur Irisierung von Glas findet sich in **Sprechsaal 1877, 31.**

Nach **E. P. 954/77** setzt man Glas von bestimmter Zusammensetzung, um es irisierend zu machen, im ganzen oder teilweise in Form einer Zeichnung, mit Harz oder Wachs bedeckt, bei einer Temperatur von 120—150° und unter einem Druck von 2—5 Atm., der Einwirkung 10—20 proz. Salzsäure aus. Die Gläser erhalten dann ganz das Aussehen, als wären sie längere Zeit im feuchten Erdreich gelegen. Ähnliche Effekte erzielt man nach **Th. W. Webb, D. Ind.-Ztg. 1878, 377,** dadurch, daß man das noch heiße, an der Pfeife befindliche Glas den Dämpfen von Chlorzink aussetzt. Tiefere Farbtöne erhält man durch Zusatz geringerer Mengen von Barium- oder Strontiumnitrat zu dem Chlorzink.

Nach **D. R. P. 26 161** löst man zur Herstellung eines dauerhaften Silberglanzes auf Glasflaschen Blattaluminium in möglichst konzentrierter Salzsäure auf und bestreicht die Flasche von außen mit dieser Chloraluminiumlösung. Durch Einbrennen bei Rotglut tritt dann der silberartige Glanz hervor. Ein ähnlicher Überzug wird erhalten, wenn man einen feinen Tonerdeschlamm mittels eines Klebmittels auf den Flaschen befestigt, sie zum Glühen erhitzt und Schwefelkohlenstoffdämpfe überleitet, bis die Tonerde in Schwefelaluminium verwandelt ist. S. a. **D. R. P. 147 583.**

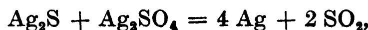
Nach **D. R. P. 49 014** behandelt man geblasene und gewalzte Fenstergläser zur Hervorrufung eines spiegelnden, in farbigen Reflexen erscheinenden Lüsters gleich nach dem Ausbügeln im Streck- oder Kühlofen mit einem Gemenge von Ammoniumzinnchlorid und einem feinen, sich gegenüber dem Glase indifferent verhaltenden Pulver (Ton, Sägespäne usw.).

Nach **O. Parkert** verfährt man zur Erzeugung antiker Dekoreffekte auf Hohlglaswaren in der Weise, daß man die gut gereinigten, gut entfetteten Hohlgläser in bewegtem Bade matt ätzt, worauf die Gegenstände zunächst in einem Schwefelsäurebade und dann in einem Bade von reinem Wasser gespült und nunmehr bei heller Rotglut der Einwirkung von Zinnsalzdämpfen ausgesetzt werden. Man erhält so die bekannten irisierenden Effekte, die besonders gleichmäßig entstehen, wenn man die Ware nach Erzielung des Goldtones langsam der Hitze entzieht, während bei schneller Entfernung aus dem Feuer Wolkenbildung erfolgt. Werden die gewaschenen und getrockneten, so vorbehandelten Gläser einem Scharffeuer ausgesetzt, so erblindet zunächst die Irisschicht und die Oberfläche des Glases überzieht sich mit unregelmäßigen feinen Rissen, wobei der Gegenstand zugleich eine antike Metallfärbung annimmt. **(Sprechsaal 1912, 370.)**

Zur Erzeugung von matten oder glänzenden Irisierungen auf Glasgegenständen werden sie, wie üblich, den Dämpfen von Zinn-, Strontium- oder Barytsalzen ausgesetzt; vorher brennt man diejenigen Stellen, welche die matte Irisierung zeigen sollen, nach **D. R. P. 122 897** zunächst bei starkem Feuer mit einem mit Metall (Kupfer, Gold) oder Metalloxyd versetzten Glasflusse ein. Die nicht überzogenen Stellen zeigen glänzende Irisierung.

Zur Herstellung irisierender Emailschichten setzt man die emaillierten Gläser oder die Emailstücke sofort nach der Herstellung nach **F. P. 455 064** und **Zusatz 17 326** bei höherer Temperatur Metallbromiddämpfen aus.

Nach **Norw. P. 20 938 von 1909** stellt man keramische Gegenstände zur Färbung der Glasur in einen 150—300° warmen Ofen und verdampft in danebenstehenden Gefäßen Späne von Kupfer, Zink, Zinn, Messing, Antimon, oder man erhitzt Schwefel zum Sieden. Die Metall- bzw. Schwefeldämpfe streichen über die warme Ware und färben ihre Glasur in verschiedenen Tönen an.



Nach **O. Sackur, Ber. d. d. chem. Ges. 1908, 3356,** eignet sich ein Gemenge von molekularen Mengen Silbersulfid und Silbersulfat im Sinne der Umsetzung

$$Ag_2S + Ag_2SO_4 = 4\,Ag + 2\,SO_2,$$

zur Herstellung dunkelbraun gefärbten Glases. Die günstigste Temperatur der Farbbilduug liegt etwa bei 400°. Das erhaltene braune Glas bekommt, in der freien Flamme erhitzt, schöne Anlauffarben, während sich in der Gebläseflamme oberhalb des Silberschmelzpunktes ein silberweißer Überzug bildet. Das so gefärbte Glas besitzt schon bei Zimmertemperatur ein geringes, aber deutliches Leitungsvermögen für den elektrischen Strom, die dünne, braune Glasoberflächenfarbschicht absorbiert die blauen und grünblauen Strahlen des Spektrums nahezu völlig.

Zur Herstellung von Metallsulfidspiegeln verfährt man nach **O. Hauser** und **E. Biesalski, Chem.-Ztg. 1910, 1079,** wie folgt: Man stellt eine 9 × 12 Glasplatte auf 4 Paraffinklötzchen in eine Entwicklerschale und übergießt die Platte mit einer Lösung von 1 g Thioharnstoff in 50—75 ccm Wasser, fügt 50—75 ccm verdünnter Bleiacetatlösung zu und schließlich unter fortwährendem Durcheinandermischen 25 ccm verdünnter Ätzkali- oder Ammoniaklösung; das niedergeschlagene, weiße Bleihydroxyd verwandelt sich in kurzer Zeit in schwarzes Schwefelblei und nach etwa $^1/_2$ Stunde schlägt sich der gleichmäßige, tiefschwarze Metallsulfidspiegel erst auf der unteren, dann auf der oberen Glasseite nieder. Er läßt sich mit Wasser waschen und trocknen. Um eine spiegelnde Fläche zu erhalten, reibt man den Belag der oberen Glasfläche ab. Diese Spiegel dienen als elektrische Widerstände.

Das Überziehen gläserner Gegenstände mit einer Schwefelbleischicht ist schon beschrieben in **E. P. 1112/1880.**

Nach **D. R. P. 144 582** stellt man durchsichtige und reflektierende Bleiglanz-Überzüge auf Glas- oder Porzellangegenständen her durch Einwirkung einer 50° warmen Lösung von Thioharnstoff, die mit einer alkalischen Lösung von frisch gefälltem Bleitartrat versetzt ist. Man löst beispielsweise nach **Zusatz 148 893** 15 g Thioharnstoff in 1 l Wasser und 75 g frisch gefälltes Bleitartrat ebenfalls in 1 l Wasser, das 40 g Ätznatron enthält. 4 Tl. der ersten Lösung werden mit 6 Tl. destilliertem Wasser und mit so viel der 2. Lösung versetzt, daß deren Volum $^1/_{40}$ bis $^1/_{50}$ der vier Raumteile der ersten Lösung beträgt, wobei die während des Gebrauches der Mischung zuzusetzende weitere Menge der zweiten Lösung zwei Raumteile umfaßt. Vgl. **J. Emerson-Reinolds,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1884, 683.**

Ein Verfahren, das zur Hervorbringung irisierender Effekte auf Porzellan-, Glas- und Metallwaren dient, besteht darin, daß man sehr gut polierte, stark vergoldete oder verplatinierte Por-

zellan- und Glasgegenstände oder auch Messing- und Stahlwaren als Kathode in eine Lösung von Bleiglätte in starker und kochender Kalilauge einhängt und sie mit dem Bleidraht der Anode berührt. **(O. Rensch, Dingl. Journ. 184, 369.** Vgl. **Dingl. Journ. 91, 462.)**

Um auf Glas, Porzellan u. dgl. fest haftende Färbungen zu erhalten, wird eine in bekannter Weise niedergeschlagene Metallschicht nach **Ö. P. Anmeldung 4660/07** mit übermangansauren Salzen behandelt; je nach Einwirkungsdauer, Konzentration und Temperatur, bei der die Lösung einwirkt, werden verschiedene Farbtöne erzielt.

Glas und Keramiken ätzen.

592. Fluor und Fluorverbindungen.

Moissan, H., Das Fluor und seine Verbindungen. Übersetzt von Th. Zettel. Berlin 1900.

Das Element Fluor (F = 1g, 1886 von Moissan isoliert) hat im Gegensatz zu den anderen Halogenen kein chemisch-technisches Interesse, wohl aber seine Verbindungen, so vor allem die der Salzsäure entsprechende Fluß-(Fluorwasserstoff-)säure, von der sich eine Anzahl technisch wichtige Salze und Verbindungen, z. B. **[434]**, ableiten. — Chlor, Brom und Jod werden im **IV. Bd.** abgehandelt.

Zur Gewinnung von Fluorwasserstoffsäure neben einem verwertbaren Rückstand von mehr oder weniger oxydiertem Material behandelt man Kryolith mit Wasserdampf unterhalb der Weißglühhitze. **(D. R. P. 139 626.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Flußsäure aus einem kalt bereiteten Gemisch von Flußspat und Schwefelsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man dieses Gemisch in flachen Schichten auf Wagen in einen von außen beheizten Raum fährt, wobei die Temperatur so geregelt sein muß, daß das Abrauchen freier Schwefelsäure vermieden wird. Der Apparat ist derselbe, der nach **D. R. P. 134 977** zur Herstellung von Aceton dient. **(D. R. P. 142 931.)**

Vgl. das Verfahren zur Herstellung von Flußsäure aus einem Fluorid und einer Mineralsäure in einem von außen erhitzten drehbaren Zylinder nach **D. R. P. 262 505.**

Bei Herstellung von Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure leitet man zur Ersparnis an Brennstoff Dampf in das Gemisch und kann so mit der gleichen Einrichtung mehr Chargen ausführen, da die Erwärmung schneller vonstatten geht. Zum Auffangen der Säure verwendet man weniger Wasser als sonst, für hochkonzentrierte Säure überhaupt kein Wasser. **(D. R. P. 282 913.)**

Zur Herstellung von Flußsäure erhitzt man Bisulfat, Flußspat und feste Stoffe, wie Metallsulfate oder Kohlenstoff in Form von Graphit, Retortenkohle, Anthrazit oder Ruß, die weder durch Schwefelsäure noch durch Flußsäure angegriffen werden und die Verflüssigung des Bisulfates aufhalten, so daß die Umsetzung nahezu vollständig verläuft. **(D. R. P. 302 278.)**

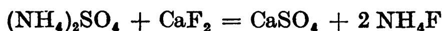
Zur Gewinnung von Flußsäure und Kieselflußsäure setzt man den Ausgangsmaterialien (Flußspat, Kieselsäure und saure Alkalisulfate) so viel Bisulfat oder Alaun, auch Borsäure usw., zu, daß die Schmelze flüssig erhalten bleibt und die Reaktionstemperatur herabgesetzt wird. **(D. R. P. 306 567.)**

Nach **Norw. P. 33 782** erhitzt man zur Herstellung von Fluorwasserstoff, Fluoriden und Silicofluoriden Gemenge von Fluoriden und Silicaten im Wasserdampfstrom zum Sintern oder Schmelzen.

Zur Darstellung von Fluorsulfonsäure behandelt man Fluoride mit rauchender Schwefelsäure oder Fluorsulfonate mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert aus dem Reaktionsgemisch die gebildete Fluorsulfonsäure ab. Die Fluorsulfonate erhält man in der Weise, daß man Fluorsulfonsäure mit Basen neutralisiert oder Pyrosulfate oder Schwefelsäureanhydrid ohne Anwendung eines Lösungsmittels auf Fluoride einwirken läßt. **(D. R. P. Anm. T. 18 768, Kl. 12 i.)**

Zur Herstellung von Gefäßen für Fluorderivate, Wasserstoffsuperoxyd und andere aggressive Flüssigkeiten gießt man ein Gemenge von Paraffin und Cellulose in entsprechende, aufklappbare Formen. **(R. Duval, Zentralbl. 1920, II, 19.)**

Eine eigenartige Verwendung findet die Flußsäure zum Lockern der Bohrlöcher von Erdöl- oder Naturgasquellen, die sich nach dem Schießen durch mitgerissenes Gestein leicht verstopfen. Einige Faß voll dieser verdünnten Säure lösen dann das Gestein auf und schaffen so dem hinausstrebenden Öl oder Gas Raum. **(K. F. Stahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 229.)**



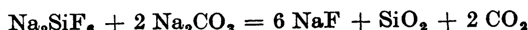
Zur Herstellung von Ammoniumfluorid erhitzt man Ammoniumsulfat und Flußspat nach der Gleichung

$$(NH_4)_2SO_4 + CaF_2 = CaSO_4 + 2\,NH_4F$$

bis zur Sublimation des Produktes in einer unten mit Gips ausgekleideten, einen gekühlten Bleihelm tragenden Retorte und sammelt das Fluorid aus dem oberen Teil ab. Bei Gewinnung von Alkali- und Erdalkalifluoriden mit nicht flüchtiger Basis setzt man sie in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Ammoniak mit Fluorwasserstoffsäure um, während Metallfluoride, deren Basis

durch Ammoniak niedergeschlagen wird, in der Weise hergestellt werden, daß man der Metallsalzlösung (Aluminium, Chrom, Mangan) Ammoniumfluorid zusetzt oder die Metallsalzlösung zuerst mit Flußsäure und dann mit Ammoniak behandelt. **(D. R. P. 94 849.)**

Zur Herstellung von Fluornatrium erhitzt man ein trockenes Gemenge von Kieselfluornatrium und Soda und erhält nach der Gleichung



$$Na_2SiF_6 + 2\,Na_2CO_3 = 6\,NaF + SiO_2 + 2\,CO_2$$

die sonst bei der Fällung von Lösungen gallertig ausgeschiedene Kieselsäure als leicht auswaschbares Kieselsäureanhydrid. **(D. R. P. 110 250.)**

Zur Verarbeitung von Calciumchlorid auf Salzsäure und Fluorcalcium behandelt man das Salz nach den Gleichungen



$$CaCl_2 + H_2SiF_6 = CaSiF_6 + 2\,HCl;\quad CaSiF_6 = CaF_2 + SiF_4;\quad 3\,SiF_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 2\,(H_2SiF_6)$$

mit Kieselflußsäure bei mäßiger Wärme, gewinnt die ausgetriebene Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand so lange, als Fluorsilicium entweicht, das mit Wasser wieder zu Kieselflußsäure regeneriert wird. Als Nebenprodukt erscheint reine Kieselsäure. **(D. R. P. 191 830.)**

Zur Herstellung von Salzen komplexer Fluorwasserstoffsäuren setzt man zu einem breiigen Gemenge von 7,5 Tl. Kaliumchlorid oder -carbonat und 6,2 Tl. Borsäure (Titan- oder Kieselsäure) mit 30—50 Tl. Wasser 12 Tl. 70proz. Flußsäure zu. Unter heftiger Erwärmung scheidet sich das Salz sofort aus. Bei Anwendung der Natrium- statt der Kalisalze ändert sich das Verfahren entsprechend ihrer Löslichkeit. **(D. R. P. Anm. S. 38 923, Kl. 12 i.)**

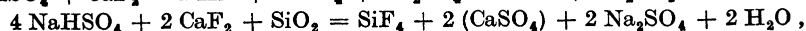
Zur Gewinnung von Fluorsalzen setzt man dem zu glühenden Gemisch von Flußspat und Kaliumsulfat soviel über die zur Umsetzung erforderliche Menge elektrisch leitende Kohle zu, daß das ganze Gemenge bei der nun folgenden elektrischen Widerstandserhitzung auf die erforderliche Glühtemperatur gebracht werden kann. **(D. R. P. 302 117.)**

Ein Verfahren zur Reindarstellung von Kieselfluorammonium, beruhend auf der Leichtlöslichkeit des aus der Kieselflußsäure mit Eisenabfällen gebildeten Kieselfluoreisens in kaltem Wasser und der Umsetzung des Eisensalzes mit Salmiak, beschreibt **Stolba** in **Pharm. Zentrh. 1875, Nr. 31.**

Zur Herstellung von eisenfreien Kieselfluoralkalisalzen bzw. Fluoralkalisalzen bringt man ein saures schwefelsaures Alkalisalz (Bisulfat) mit Flußspat allein bzw. im Gemenge mit Kieselsäure bei Rotglut zur Reaktion, laugt die nach den Gleichungen



$$2\,NaHSO_4 + CaF_2 = 2\,HF + CaSO_4 + Na_2SO_4 \rightarrow 2\,HF + Na_2SO_4 = 2\,NaF + H_2SO_4\,,$$



$$4\,NaHSO_4 + 2\,CaF_2 + SiO_2 = SiF_4 + 2\,(CaSO_4) + 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O\,,$$



$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_2SiO_3 \rightarrow H_2SiF_6 + Na_2SO_4 = Na_2SiF_6 + H_2SO_4$$

erhaltenen Salze zur Gewinnung von Alkalisulfatlösung aus und bringt diese mit der erhaltenen Flußsäure bzw. Kieselflußsäure zur Reaktion. **(D. R. P. 116 848.)**

Die auch als Nebenprodukt bei der Behandlung von Tongefäßen oder bei der Reinigung von Graphit mit Flußsäure erhaltene, durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf gereinigte Kieselfluorwasserstoffsäure, die in 1—2proz. wässeriger Lösung als Montanin im Handel ist, eignet sich ihrer stark antiseptischen Eigenschaften wegen außer zur Holzkonservierung auch zur Beseitigung von Pilzwucherungen an den Wänden, zur Konservierung des Stalldüngers oder als Getreidebeize. **(Prior, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 195.)** Vgl. **Bd. II [47], Bd. III [560]** u. **[651].**

593. Glasätzung. Literatur und Allgemeines. Deckgrund, Schablonenmaterial.

Miller, J. B., Die Glasätzerei. 2. Aufl. Wien und Leipzig 1911. — Fischer, E. F., Das Gesamtgebiet der Glasätzerei. Braunschweig 1892. — Piil, C., Versuche in der Hyalographie. Wien 1853. — Mertens, W., Das Sandstrahlgebläse. Wien und Leipzig 1891.

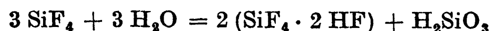
Ausführliche Mitteilungen über das Glasätzen mit Fluorwasserstoffsäure macht **M. Hock** in **Dingl. Journ. 215, 129.** Es ist aus dieser Arbeit besonders deutlich zu ersehen, daß zahlreiche, heute als neu publizierte Methoden schon vor längerer Zeit in erschöpfender Ausführlichkeit und Gründlichkeit beschrieben wurden. So wurde z. B. das Ätzen des Glases mit Flußsäure nach einem Verfahren des Glasfabrikanten **Gresly, Dingl. Journ. 136, 75,** ursprünglich auch dazu verwendet, um erblindetes Scheibenglas wieder durchsichtig zu machen. Nach **D. R. P. 100 141** taucht man blind gewordenes Glas, um es wieder durchsichtig zu machen, ebenfalls in verdünnte Flußsäurelösung und wäscht es dann mit klarem Wasser ab.

Über das Glasätzen mit Fluorammonium und Essigsäure siehe **E. Siegwart, Dingl. Journ. 220, 479.**

Genaue Vorschriften zum Mattätzen von Tafelglas finden sich in **Sprechsaal 1896, 1375.**

Die Ausführung von Tiefätzungen und anderen Verfahren zur Glasdekoration ist in **Keram. Rundsch. 1910, 222,** beschrieben.

Verdünnte wässerige Flußsäure löst die Kieselsäure und die Basen des Glases gleichmäßig, ohne seine Struktur zu ändern, auf, und es entsteht nach der Gleichung



$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,(SiF_4 \cdot 2\,HF) + H_2SiO_3$$

Fluorsilicium, das sich mit Wasser bzw. mit den aus den Basen und Flußsäure entstandenen Fluoriden zu Kieselfluorwasserstoffsäure bzw. deren Metallverbindungen umsetzt. Konzentrierte angesäuerte Lösungen der Fluoralkalien, z. B. eine Lösung von 250 Tl. KHF_2, 140 Tl. K_2SO_4 und 250 Tl. konzentrierte Salzsäure oder ein Gemisch von Flußspat und konzentrierter Schwefelsäure, ätzen hingegen matt, d. h. es entstehen nicht vertiefte, klar geschnittene Linien an den ätzgrundfreien Glasstellen, sondern matte Linien bzw. Flächen, die durch die auf der Glasoberfläche ausgeschiedenen schwerlöslichen Kieselfluoride gebildet werden. Je konzentrierter die Ätzflüssigkeit ist, um so feiner wird die Mattierung, namentlich dann, wenn man die Konzentration der Ätzlösung durch Zusatz von Salzen, z. B. Kaliumsulfat, erhöht. Höchstkonzentrierte Flußsäure ohne Zusatz ätzt glatt. Diese in der Glasindustrie zum Blankätzen noch matter feingeschliffener Gläser verwandte höchstkonzentrierte Flußsäure führt den Namen Poliersäure. Gasförmige Flußsäure schließlich erzeugt auf Bleigläsern matte, mit weißem Staub bedeckte Gravierungen unter Bildung von flüssigem Fluorsilicium, Fluorblei und Fluorcalcium, letztere beide unlöslich in dem Medium, worin sie entstehen. Die Ätzungen mit gasförmiger oder höchst konzentrierter Fluorwasserstoffsäure erscheinen jedoch stets gestreift und von ungleicher Dicke, denn das hierbei entstehende saure Wasser wirkt lösend auf das erzeugte Fluorblei und Fluorcalcium ein. Um dies zu vermeiden, setzten **Tessie du Mothay** und **Maréchal** dem Bade Kalium- oder Ammoniumsulfat oder auch Zinkchlorid bis zur Sättigung zu und erzielten so völlig gleichmäßige Mattätzungen. (**Dingl. Journ. 181, 213.**) Bei der mikroskopischen Besichtigung zeigt sich, daß unter der Einwirkung der gasförmigen Säure unregelmäßige Krystallbildungen des Glasgrundes und besonders zu Beginn der Ätzung viele Grübchen entstehen, die auf der Aufnahme der Gasteilchen durch die am Glase kondensierten Wassertröpfchen beruhen.

Hinsichtlich des Mattätzens des Glases sei besonders auf die ältere Arbeit von **F. Reinitzer** in **Ber. d. österr. chem. Ges. 1886, 67,** hingewiesen. In der Arbeit finden sich viele wertvolle Hinweise für die Praxis, so z. B. die Angabe, daß man aus sehr konzentrierten Bädern immer sehr feine Ätzungen erhält, wobei es wesentlich ist, von Ammoniumsalzen auszugehen, bei der Wahl von Natriumsalzen jedoch gesättigte und bei Kalisalzen noch verdünntere Lösungen zu nehmen. Nimmt man die Formel des Glases unter Zugrundelegung von R als einwertiges Metall als $R_2Si_3O_7$ an, so vollzieht sich die Ätzung nach der Gleichung



$$R_2Si_3O_7 + 4\,F_2HNa + 10\,FH = SiF_6R_2 + 2\,SiF_6Na_2 + 7\,H_2O\,,$$

aus der ersichtlich ist, daß es zur Paralysierung des Überschusses der zur völligen Ausnutzung des Fluornatriums nötigen Menge freier Flußsäure möglich ist, die eigentliche Neutralisation der Base durch eine andere Säure, und zwar am besten durch Essigsäure, zu bewirken, da sie aus den sauren Alkalifluoriden die Flußsäure nicht freizumachen vermag. Man erhält dann nach der Gleichung



$$R_2Si_3O_7 + 9\,F_2HNa + 5\,C_2H_4O_2 = SiF_6R_2 + 2\,SiF_6Na_2 + 5\,C_2H_3O_2Na + 7\,H_2O$$

als Zahlen für den besten Ansatz: 30 Tl. Flußsäure (50 proz.), 17% Natriumacetat und 9 Tl. calcinierte Soda.

Nach **K. F. Stahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 225,** arbeitet man zur Erzeugung matter Ätzungen mittels flüssiger Säure mit einer Mischung von Flußsäure und fluorwasserstoffsaurem Ammoniak, deren Gehalt an Fluorwasserstoffsäure für Bleiglasätzung 45—48%, für Kalkglas 82% betragen soll. Ersteres wird, wenn die Temperatur der Säure nicht unter 15° liegt, schon in einer Minute tief angeätzt, wobei man sich zum Abdecken der nicht zu ätzenden Stellen entweder des Asphaltfirnisses bedient, wenn die Zeichnung zuerst auf das Papier gedruckt und dann auf das Glas übertragen wird, oder eine geschmolzene Mischung von Burgunderpech und Bienenwachs aufträgt, wenn die Zeichnung mit Nadeln in den Ätzgrund eingegraben werden soll.

Als Schablonenmaterial für Glasätzereien und zum Bemalen des Glases kommen nur Kupfer oder Messing, Zink nur für gröbere Effekte und Stanniol nur für Einzelartikel in Betracht. Man befestigt die Schablonen, die für die Ätzung durch einen Schellacküberzug geschützt werden müssen, mit einem Klebwachs aus 2 Tl. Wachs und 1 Tl. venezianischem Terpentin. Zum Bemalen sprüht man gefärbte Schellacklösungen oder ölhaltige Schmelzfarben auf bzw. überstreicht die Schablone zuerst mit keramischem Firnis und pudert dann die Schmelzfarbe mit dem Flußmittel auf. Für Zwecke photokeramischer Ätzverfahren **[597]** stellt man, je nach der Zahl der Farben, mit entsprechend lichtempfindlich gemachten Platten Negative her, versieht die als Schablone bestimmte Metallplatte durch Aufkopieren unter Anwendung einer Chromatschicht mit der Zeichnung, ätzt nach Art der Klischeeplatten und entfernt das Metall an den unbelichteten Stellen völlig durch Wiederholung der Ätzung. (**C. Fleck, Keram. Rundsch. 1918, 6.**)

Zur glatten Durchätzung von starken Überfanggläsern überstreicht man diese vollständig mit einem Deckgrunde, auf den man eine Stanniolauflage aufbringt, worauf die zu ätzenden Ornamentteile aus ihr herausgeschnitten und mit dem darunter befindlichen Deckgrund entfernt werden. Durch diese Verstärkung des Grundes vermeidet man den sonst auftretenden

Übelstand, daß bei starken Ätzungen die Abdeckungsmasse der Säureeinwirkung nicht standhält. Nach der Ätzung entfernt man das Stanniol und den Deckgrund wie üblich. **(Beutel, Glasind. 30, 109.)**

594. Ausführungsbeispiele der Glas- und Porzellanätzung.

Tessié du Mothay und **Maréchal** verwendeten zum Mattätzen von Glas ein Bad, das in 1000 ccm Wasser 250 g Flußspatkrystallpulver, 250 g käufliche Salzsäure und 140 g schwefelsaures Kali, oder statt des letzteren oxalsaures Kali oder Zinkchlorid, enthielt. Der letztere Zusatz gestattet die Herstellung tiefer, matter Ätzungen von großer Vollkommenheit. **(Dingl. Journ. 181, 217.)**

P. Weißkopf, Dingl. Journ. 206, 469, erhielt durch Mattätzung von Glas mit einem Gemenge von Flußspat und konzentrierter Schwefelsäure (Metallstift) bei öfterer Wiederholung des Anstriches Ätzungen bis zu 2 mm Tiefe und vermochte auch feinste, in einen Harzgrund eingravierte Zeichnungen auf diese Weise fehlerfrei zu mattieren und zu ätzen.

In **D. R. P. 6676** ist ein Verfahren angegeben, um die auf Glas und Porzellan geätzten Zeichnungen und Schriftzüge matt und erhaben hervortreten zu lassen. Man stempelt den Gegenstand mittels eines Öllackes als Farbe mit der betreffenden Zeichnung, stäubt diese noch feucht mit Metall- oder Kopalpulver ein, taucht den Gegenstand in Flußsäurelösung und spült mit Wasser ab, wenn sich nach einigen Sekunden das Pulver abzulösen beginnt. Diese Pulver, die dem Angriff der Flußsäure längere Zeit Widerstand entgegensetzen, bewirken, daß die Zeichnungen nach dem Behandeln mit Flußsäure mattiert und erhaben erscheinen, da die dünne Öllackschicht die Mattierung des Glases nicht verhindert, sondern von der Flußsäure angegriffen wird.

Nach **Sprechsaal 1907, 665,** kann bei Hohlgläsern entweder die ganze Oberfläche des Glases matt geätzt werden oder man erzeugt in einem besonderen Ätzbade erhabene oder vertiefte Muster. Das in einem Vorbade vom Fett befreite Glas kommt in ein Mattbad, das aus einer mit der 20-fachen Menge Wassers verdünnten, mit 90proz. Pottasche neutralisierten Flußsäurelösung besteht, der für jeden Gewichtsteil der angewendeten Flußsäure noch $^1/_2$ Tl. konzentrierte Flußsäure zugesetzt wird. Nach 20—30 Minuten wird das mattierte Glas in heißem Wasser abgewaschen. Durch weiteres Überätzen in 5fach mit Wasser verdünnter Flußsäure erhält die Glasoberfläche ein seidenartiges Aussehen (Satinätze). Über das kompliziertere Verfahren der Reliefätzung, das in Hell- oder Blankätzung und in Mattätzung zerfällt, siehe Original.

Das Glasätzverfahren mit Hilfe von Flußsäure, das zu reliefartig erhabenen Figuren führt, ist schon von **J. Napier in Württemb. Gew.-Bl. 1860, 412,** beschrieben. Er verwendete eine mittels Druckerschwärze auf Papier erhaltene Zeichnung, die er mit Hilfe von Stärkekleister auf die Glasfläche aufklebte, worauf er nach dem völligen Trocknen flüssige Fluorwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,14 aufgoß und diese etwa 3 Minuten einwirken ließ. Das Papier und die darunter befindliche Glasfläche wurden mit Ausnahme der mit Druckerschwärze bedeckten Teile weggeätzt, so daß diese in erhabenem Muster stehenblieben.

Nach **D. R. P. 26 824** und **26 825** trägt man zur Ausführung von Glasätzungen feste Fluoralkalien auf das Glas auf und erhitzt stark, so daß opake Ätzungen entstehen. Wenn man nicht so hoch erhitzen will, kann man die Fluoride auch bei niederer Temperatur einbrennen und zugleich bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit Schwefelsäuredämpfe über das Glas leiten. Die so erzielte Ätzung ist jedoch weniger matt. Die Fluoride des Ammoniums und der Erdalkalien geben weniger gute Resultate.

Verdünnte wässerige Flußsäure ätzt das Glas hell, weil die Oberfläche ganz gleichmäßig weggenommen wird. Diese Wirkung wird durch mechanische Entfernung der Salze weiter begünstigt (Helltiefbad). Starke Flußsäure ätzt das Glas eisartig, da die entstehenden Salze in starker Säure wenig löslich sind, eine Zeitlang am Glase haften bleiben und sich unregelmäßig ablösen, so daß das Glas tief, rauh und ungleichmäßig angefressen erscheint. Diese Beobachtungen werden nach **D. R. P. 191 519** in der Weise zur Herstellung durch Ätzen verzierter Glasgegenstände verwertet, daß man die Ware in ein Flußsäure-Schwefelsäurebad von bestimmter Konzentration taucht, wobei die am Glase aufsteigenden Gasblasen zur Bildung blanker, eingeätzter Linien führen. Oder man setzt nach **B. Miller, Sprechsaal 1911, 361,** auf das Glas kleine Lack- oder Wachspünktchen auf, bringt es in $1^1/_2$—2fach mit Wasser verdünnte Flußsäure und bewirkt so, daß die auf dem Glase gebildeten Fluorsalze an den bezeichneten Stellen haften bleiben und sich hier zu sternförmigen oder schneeflockenartigen Gebilden verästeln. Sie schützen das Glas gegen die ätzende Wirkung der Flußsäure, während die übrige Glasfläche, die keine Haftpunkte für die Fluorsalze bildet, weggeätzt wird. Nach dem Abspülen ragen dann die verästelten Sterne reliefartig aus der übrigen Glasmasse hervor. Besonders die Kalikalk- und Kalibleigläser eignen sich im Gegensatz zu den Natrongläsern für dieses Verfahren, dessen Wirkung durch Anwendung wässerig-verdünnter Säure, die hell ätzt, oder starker Säure, die rauh ätzt, noch verändert werden kann.

Will man Glasflächen nicht ganz matt, sondern nur eisartig glänzend, wie es für Fenster mitunter verlangt wird, herstellen, so kann man dies anf einfache Art erzielen, indem man die Glasscheibe vollständig horizontal legt, mit einer Lage sehr feiner Schrotkörner bedeckt und sodann starkverdünnte Flußsäure aufgießt. Die Schrotkörner wirken als Deckgrund und es bilden sich so auf dem Glase erhabene Punkte hervor. **(Industrieblätter 1876, 142.)**

Das Einätzen von Mustern in Glas mit Flußsäure unter Verwendung eines fettgetränkten Tüllstoffes, den man auf das Glas aufpreßt, ist in **Dingl. Journ. 1851, III, 818,** beschrieben.

Nach Abziehen des Tülls wird das Glas Flußspatdämpfen ausgesetzt, worauf nach 4—5 Minuten eine matte Glasfläche erhalten wird, die, entsprechend der Anordnung der reservierenden Stellen, mit hellen, glänzenden Linien durchsetzt ist.

Zum Graduieren von Glasskalen für Laboratoriumsapparate werden diese zunächst in erwärmtem Zustande mit Bienenwachs bestrichen; dann wird die Skaleneinteilung aufgetragen, worauf man mit nicht zu konzentrierter Flußsäure kurze Zeit überstreicht. Dann wäscht man den Säureüberschuß ab, entfernt das Wachs und überstreicht mit einer Lösung von Mennige und Schellack, um die vertieften Striche mit roter Farbe anzufüllen und sie so deutlicher sichtbar zu machen. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1908, 399.)**

Über Herstellung photographischer Mattscheiben durch Ätzung (Mattierung durch Sandstrahl ist weniger zu empfehlen) siehe **Sprechsaal 1912, 605.**

Ätzeffekte auf Porzellan werden nach **Sprechsaal 1911, 528,** hergestellt unter Verwendung eines Druckasphaltes, der beispielsweise aus 120 Tl. Wachs, 100 Tl. Asphalt, 30 Tl. Talg und 100 Tl. Terpentin besteht. Nach dem Umdrucken werden die bedruckten Stellen mit einem Wachsrande versehen, der überall gut aufliegen muß, dann gießt man Flußsäure in den eingefriedeten Raum. Ist der gewünschte Ätzgrund erreicht, so gießt man die Flußsäure ab, spült und entfernt den Asphaltgrund mit Benzin.

Zum Zerschneiden von Porzellan- und Quarzglasröhren empfiehlt **J. Milbauer, Chem. Ztg. 1912, 669,** ein eigenartiges Ätzverfahren. Die mit 2 Eisenlackringen begrenzte Schnittstelle wird mit einer losen Schnur in einer Windung umwickelt, deren erstes Ende in eine über der Röhre befindliche Schale taucht, die eine Lösung von 3 Tl. Fluorwasserstoffsäure und 1 Tl. konzentrierter Salzsäure enthält, während das andere Ende in eine unterhalb des Rohres befindliche leere Schale taucht. Durch die Kapillarität wird die Ätzflüssigkeit in die leere Schale gesaugt, die man, wenn sie gefüllt ist, gegen die nunmehr entleerte Schale auswechselt. Man ätzt solange, bis die Rinne tief genug ist, um das Rohr abbrechen zu können.

Um auf glasiertem Steingut Schreibflächen herzustellen, von denen die Schrift leicht und spurlos wieder entfernt werden kann, ätzt man die Glasur mit Hilfe verdünnter Flußsäure oder rauht sie mit dem Sandgebläse. Auch kann man sich (nach **Sprechsaalkalender 1911, 19)** einer daselbst beschriebenen Ätzpaste bedienen.

595. Deckgründe, Ätztinten, -pasten, -druckfarben. Kombinierte chemisch-mechanische Rauhätzung.

Zur Ausführung von Glasätzungen wird der Glasgegenstand nach **D. R. P. 78952** mit Stanniol unter Zuhilfenahme von Asphalt als Klebmittel bedeckt, worauf man die Stellen, die stehen bleiben sollen, mit Druckfarbe versieht, die freiliegenden Stanniolteile mit Säure wegätzt, sodann die Druckfarbe mit Benzin entfernt und die Ätzung vornimmt. Das Stanniol wird durch die Flußsäure weniger stark angegriffen wie das Glas und bietet daher während der Ätzung genügenden Schutz.

Zur Herstellung des Deckgrundes für guillochierte Gläser muß natürlich eine Deckfarbe verwendet werden, die außer der notwendigen Eigenschaft ihrer Unangreifbarkeit durch Flußsäure vor allem genügende Zähigkeit besitzt, so daß die von der Nadel geritzten Linien nicht splittern und sich beim Kreuzen gegenseitig nicht verdecken. Nach **Sprechsaal 1912, 653,** eignet sich zur Herstellung eines derartigen Deckgrundes am besten eine warm gelöste Mischung von je 100 g syrischem pulverisiertem Asphalt und Terpentinöl mit 500 g Paraffin.

Zur Herstellung eines widerstandsfähigen Grundes für Glasverzierung macht man von der auf dem Stein ausgeführten Zeichnung nach **D. R. P. 18 306** auf Abzugpapier einen Druck mit einer Farbe aus Kautschuklösung, Steindruckfirnis und Kienruß und reibt mit Federweiß ein. Dann wird von der Zeichnung durch Punktierung auf dasselbe Abzugspapier ein zweiter Abdruck gemacht mit einer anderen Farbe aus Firnis, Asphalt, Chromgelb und Wachs. Man überträgt nun die Zeichnung von dem Abzugpapier auf das Glas, wäscht den Abzug mit Wasser ab, reibt mit Federweiß ein und läßt einen feinen Sandstrahl einwirken. Wird tiefere Gravierung (z. B. für Überfangglas) gewünscht, so überzieht man die Glasplatte zunächst mit Spirituslack, macht einen Druckabzug, wie oben mit der ersten Farbe und ein oder mehrere Aufdrücke mit der zweiten Farbe, entfernt die nicht bedruckte Firnisschicht mit Spiritus und kann den so hergestellten Deckgrund nunmehr auch für Flußsäureätzungen verwenden.

Nach **D. R. P. 181 470** und **181 487** überzieht man Glas zur Herstellung von Glasätzungen durch Bedrucken (oder bei Anwendung von Abziehbildern) mit einer Lackschicht, die nachträglich an den vom Druck freien und zu ätzenden Stellen mit einem Lösungsmittel entfernt wird, das die Druckfarbe nicht angreift.

Um Glas und glasierte Flächen keramischer Waren mit Mustern zu versehen, überzieht man nach **D. R. P. 216 550** die Flächen mit einer unteren, von der Ätzflüssigkeit nicht angreifbaren Schicht und setzt auf diese eine zweite, die unter dem Einfluß von Temperaturänderungen Muster bildet. Nach Beseitigung der freigelegten unteren Schicht ätzt man die erhaltenen Muster in die Unterlage ein.

Über Herstellung einer Tinte zum Mattätzen von Glas aus einer Fluorammoniumlösung von besonderer Konzentration, mit der man zur Herstellung matter Schriftzüge mittels jeder beliebigen Feder auf Glas schreiben kann, siehe **Kessler, Dingl. Journ. 185, 222.**

Zur Herstellung einer Ätz- oder Glastinte verreibt man nach **M. Müller, Sprechsaal 1883, 429** in einem Porzellanmörser gleiche Teile Fluorwasserstoff-Fluorammonium und trockenes, gefälltes schwefelsaures Barium, übergießt das Gemenge in einer Blei- oder Guttaperchaschale mit rauchender Flußsäure und verrührt mit einem dünnen Guttaperchastäbchen. Mit dieser Flüssigkeit kann man mittels einer gewöhnlichen Stahlfeder auf Glas schreiben und erhält nach 15 Sekunden schöne Ätzungen, während bei längerer Einwirkung unscharfe Ränder entstehen. Blankere, wenn auch weniger deutliche Ätzungen erhält man bei Anwendung geringerer Mengen von Fluorammonium oder weniger konzentrierter Flußsäure. Die vor jedesmaligem Gebrauche durchzuschüttelnde Flüssigkeit wird in Guttaperchagefäßen unter Verschluß eines mit Wachs getränkten Korkstopfens oder auch in Wachs ausgekleideten Glasgefäßen aufbewahrt. Zum besseren Durchschütteln setzt man einige Schrotkugeln zu, die von der Flüssigkeit nicht angegriffen werden. Die erhaltenen Ätzungen lassen sich weiter verzieren, wenn man sie mit einem Stückchen Metall, z. B. Messing, einreibt; die scharfen Ränder nehmen das Metall auf und halten es recht fest.

Zur Herstellung von Aufschriften auf Glas löst man nach **A. Daum, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1895, 744** 36 g Natriumfluorid und 7 g Kaliumsulfat in 500 ccm Wasser, ebenso löst man 14 g Chlorzink in 500 ccm Salzsäure, mischt vor dem Gebrauch beide Lösungen zu gleichen Teilen und schreibt mit einem Pinsel oder einer Gänsefeder; nach einer halben Stunde sind die Schriftzüge matt geätzt.

Nach **D. R. P. 247 681** werden haltbare Aufdrucke auf Glas hergestellt, indem man den noch feuchten Stempel oder Aufdruck mit Fluorsalzen einstäubt.

In ähnlicher Weise, doch mit Vermeidung des lästigen Einstäubens, kann man matte Stempeldrucke auf Glas nach **Sprechsaal 1912, 542** herstellen durch Vermischen von 10 g Fluorammonium, je 1,5 g Kochsalz und Soda, 4 g konzentrierter Fluorwasserstoffsäure, 2 g Schwefelsäure, 0,5 g Fluorkalium gelöst in 1 g Salzsäure und soviel dickem Wasserglas, daß die Mischung, die zum Stempeln nötige Konsistenz erhält. Das Anreiben der Bestandteile erfolgt in einem Bleitiegel; das Bedrucken muß sehr schnell geschehen, da die Stempel stark angegriffen werden. Schließlich stellt man die bedruckten Gegenstände 24 Stunden in einen heißen Raum und wäscht sie ab, worauf der Aufdruck in Mattätzung erscheint.

Oder man druckt mittels elastischer Typen einen Brei von Fluorcalcium und Druckerschwärze auf und behandelt die betreffenden Glasstellen mit warmer Schwefelsäure. Durch die sich hierbei entwickelnde Fluorwasserstoffsäure wird das Glas dann geätzt. Schließlich soll man mit warmem Wasser oder Lauge abwaschen und trocknen. **(D. Ind.-Ztg. 1871, 448.)**

Eine Ätzdruckfarbe zum Ätzen von Glas besteht nach **D. R. P. 148 724** aus einem streichbaren Gemenge von mit Fluorammonium gesättigter konzentrierter Flußsäure mit Magnesiumcarbonat, Dextrin und ev. einem Farbstoff.

Zur Herstellung matter Zeichnungen auf Glas bringt man die Gegenstände nach **D. R. P. 57 746** zunächst in ein aus Flußsäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Ammon bestehendes Mattbad und behandelt die so mattierten Glasgegenstände mit einem Deckgrund, um die von ihm freigebliebenen Stellen dann mit Hilfe des Sandstrahlgebläses kräftiger zu mattieren, so daß sich diese neue Mattzeichnung nach Entfernung des Deckgrundes scharf von der angeätzten Grundfläche abhebt.

Zum Mattieren von Glühlampen verfährt man nach **Sprechsaal 1912, 741** in der Weise, daß man die sauberen Birnen kurze Zeit in heißer 5proz. Flußsäure bewegt, bis der genügend hohe Grad der Mattierung erreicht ist, wenn man es nicht vorzieht, billigere Sorten mittels des Sandstrahles matt zu rauhen, wobei allerdings die Wandungen der Birnen stark genug sein müssen, um dem Druck des Sandstrahlgebläses zu widerstehen. Jenes bei 50—60° zu verwendende Ätzbad stellt man her durch Lösen von je 10 Tl. schwefelsaurem Kali, Flußsäure und Salzsäure und 20 Tl. Fluorkalium in 40 Tl. destilliertem Wasser.

Beim Mattieren von Glühlampen mittels des Sandstrahlgebläses brennt man die Lampen während des Mattierungsprozesses und vermeidet so auf Grund der Beobachtung, daß die Lampenfäden während des Glühens weich und elastisch werden, den bedeutenden Bruch, mit dem man sonst rechnen muß, da die kalten Fäden die starke Erschütterung des Sandstrahles nicht ertragen. Zweckmäßig stellt man die Spannung der Bauart der Lampen entsprechend ein und belastet sie nur bis etwa 75% der normalen Leistung. **(D. R. P. Anm. R. 31 634, Kl. 21 f.)**

596. Ätz- und Rauhungsverfahren ohne Flußsäure. Eisblumen- und andere Mattierungseffekte.

Miller, J. B., Die Verzierung der Gläser durch Sandstrahl und die Sandblasmaschinen. 2. Aufl. Wien und Leipzig 1911.

Um Fensterscheiben zu mattieren, wird die horizontalliegende Scheibe mit feinem nassen Sand bestreut, den man mit einer handgroßen Marmorplatte so lange auf der Scheibe verreibt, bis sie matt ist. **(D. Tischl.-Ztg. 1911, 199.)**

Nach **J. Gädicke, D. Ind.-Ztg. 1878, 277** wird ein Deckgrund für Sandstrahlgebläse, der durch den strömenden Sand nur wenig angegriffen wird, hergestellt durch Erwärmen von 50 g leicht gequellter Gelatine mit 50 ccm 25gräd. Chlorzinklösung, 50 ccm 25gräd. Glycerin und 225 g schwedischem Kienruß. Die zähe, kautschukähnliche Masse wird mittels Schablonen auf das Glas aufgetragen. Einen Pinsel kann man nicht verwenden, da die Farbe zu dick und zähe

ist, man bedient sich daher eines Spatels, bestreut die dekorierten Flecke nach dem Abheben der Schablonen mit Talk, läßt einige Stunden erhärten, bläst den Sand auf und wäscht nach dem Mattieren die Farbe mit kaltem Wasser ab.

Um den weißen Grund in farbigen Überfang-Tafelgläsern bloßzulegen, bedient man sich des Sandstrahlgebläses und nach **Miller, Dingl. Journ. 237, 303** eines über eine Schablone aufstreichbaren Deckgrundes, der aus 10 Tl. Leinöl, 1 Tl. Terpentinöl, 2 Tl. Bernsteinfirnis und so viel gepulvertem Talk besteht, daß ein bildsamer Kitt resultiert.

Die Herstellung emaillierter und vergoldeter, tiefliegender Inschriften und Verzierungen auf geschliffenen Glasflaschen nach dem Sandstrahl- oder Ätzverfahren ist in **Sprechsaal 1912, 447** beschrieben und es sind Vorschriften zur Herstellung der Deckfarbenlacke angegeben, die der Säure bzw. dem Sandstrahl genügenden Widerstand entgegensetzen. Eine Deckfarbe, die gegen den Sandstrahl widerstandsfähig ist, besteht beispielsweise aus je 30 Tl. Wachs, Harz und Kautschuk (gelöst in Terpentinöl), 100 Tl. Terpentinöl, 40 Tl. Firnis, 25 Tl. Kolophonium, 600 Tl. Asphalt und 60 Tl. Talk.

Ein Verfahren zur Sandstrahlmattierung von Glasgegenständen mit unebener Oberfläche ist in **D. R. P. 281 685** beschrieben.

Über ein Sandgebläse zum Zeichnen von Glaswaren mit Hilfe von Schablonen siehe **G. Spitzer** und **L. S. Trachsel, J. Ind. Eng. Chem. 7, 426.**

Vor Auffindung der Methode der Glasmattierung mittels des Sandstrahlgebläses durch **Tilghman** mattierte man die Gläser durch Aufschmelzen sorgfältig bereiteter Emailflüsse. Ein derartiges Gemenge bestand z. B. nach **H. E. Benrath (D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 9)** aus: 100 Tl. Sand, 110 Tl. Mennige, 110 Tl. Kristallbrocken, 35 Tl. Borax (entwässert) und 25 Tl. Zinnasche.

Ein eigenartiges Verfahren der Glasmattierung durch Einbrennen eines 2% Borax enthaltenden Goldglätteflusses (zum Unterschied von Silberglätte langsam erkaltetes, rötliches Bleioxyd) ist in **Sprechsaal 1871, 77** beschrieben.

Ein ähnliches Verfahren der Erzeugung von Zeichnungen auf Glas wurde von **E. Dodé** veröffentlicht. **(Ber. d. d. chem. G. 1873, 1273.)** Man schleift das Glas matt, malt mit einem Gemenge von Borsäure, Gummi arabicum und Wasser die Zeichnung auf, trocknet und erhitzt den Glasgegenstand auf eine zum Schmelzen der Borsäure hinreichende Temperatur, wodurch die Mattierung an den gemalten Stellen aufgehoben wird, das Glas wieder seinen Glanz erhält und die Zeichnung zugleich fixiert wird. Man kann der Borsäure auch färbende Metalloxyde beimengen.

Zur Herstellung matter Ätzungseffekte auf Glas mit Hilfe des Achatdruckes bringt man nach **Sprechsaal 1911, 243** zunächst einen geeigneten Druckfirnis mit Hilfe eines Kautschukstempels auf, dann wird die Achatmasse mit einem Pinsel aufgetragen und mit einem anderen weichen Pinsel von jenen Stellen, die nicht mit dem Firnis bestrichen waren, entfernt. Man trocknet und brennt in der Malermuffel, worauf die Zeichnung in schön weißer Farbe sichtbar wird. Über die Anwendung des Achatdruckes im Abziehverfahren siehe Original. Nach **Sprechsaal 1911, 357** wird eine Achatmasse, die zur Herstellung von Mattätzungen, Wappen usw. auf Glas geeignet ist, durch Verreiben von 2 Tl. Kryolith, 1 Tl. Borax und $^1/_2$ Tl. reiner Mennige erhalten.

Halbdurchsichtige oder krystallinische Verzierungen auf Glas kann man nach **D. R. P. 24 655** in der Weise herstellen, daß man Alkalihydrate, besonders Soda, als Schreib- oder Zeichenmittel benützt und die so verzierten Gegenstände bei dunkler Rotglut einbrennt, wobei die Alkalien das Glas anätzen. Zweckmäßig werden diese Alkalien in wässeriger Lösung oder mit Öl oder Harz verrieben mittels eines Pinsels oder eines Gummistempels aufgetragen, dann bringt man die Gläser gleich in den Ofen, da die Alkalien sonst zu viel Wasser aus der Luft anziehen und auslaufen.

Zum Mattieren von Glas bringt man auf die Oberfläche des Gegenstandes nach **D. R. P. 56 791** einen aus Silicat, Borat oder Borosilicat bestehenden Glasfluß auf, den man in dünner Schicht einbrennt und der so zusammengesetzt sein muß, daß das Glas selbst bei seiner Schmelztemperatur noch nicht erweicht. — S. a. **[603]**.

Über elektrolytische Ätzung von Glas siehe **Planté, Sprechsaal 1878, 146.** Zur Ausführung dieser Ätzungen taucht man einen Glasgegenstand in eine konzentrierte Lösung von Kalisalpeter, die den einen Pol einer Elektrizitätsquelle enthält, und führt den zweiten als isolierten Griffel ausgebildeten Platinpol über die Oberfläche des Glases hin. Man kann beide Elektroden zum Zeichnen benützen, doch empfiehlt es sich, die negative Elektrode zu verwenden und die Anode als große Fläche mit der Salpeterlösung in Berührung zu bringen. Zieht man langsam hin, so erhält man vertiefte Furchen, während beim raschen Zeichnen mattgeätzte Linien erscheinen. (Vgl. **Glasind. 1918, 154.**)

Um carbonathaltige Tone und Tonwaren auf chemischem Wege mit rauher, schaumartiger Oberfläche zu versehen, deckt man nach **D. R. P. 98 443** zunächst die Kanten und Flächen, ev. einer Zeichnung folgend, mit Reservage ab und behandelt mit einer Säure, so daß die im Ton enthaltenen Carbonate sich unter Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzen, wodurch die erweichte Tonschicht ein rauhes Aussehen erhält. Das Verfahren führt nicht nur zu dekorativen Wirkungen, sondern es erscheint auch geeignet, das Haften der Glasur zu verbessern.

Nach **R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1864, 289** (die Methode stammt jedoch von **Kuhlmann**), löst man zur Erzeugung eisblumenartiger Effekte schwefelsaures Zinkoxyd oder schwefelsaure Magnesia mit Dextrin möglichst konzentriert in Wasser, bestreicht mit dieser Mischung die Glasscheiben gleichmäßig dünn und läßt sie bis zum freiwilligen Verdunsten des Wassers in horizontaler Lage liegen. **Kuhlmann** fixierte die so erhaltenen eisblumenförmigen Gebilde durch nachträgliches Bestreichen mit einer alkoholischen Schellacklösung. Die Kopierung dieser eisblumenartigen, auf Glasplatten erzeugten Krystallisationseffekte auf Metallplatten zu Reproduktionszwecken beschreibt **Fr. Kuhlmann** im **Polyt. Notizbl. 1865, 3.** Man preßt diese Figuren in der Presse in eine weiche Metallplatte oder zur galvanischen Vervielfältigung auch in eine Guttaperchaplatte ein, und benutzt die auf diesem oder jenem Wege hergestellte Kupferplatte direkt zum Druck.

Nach **Böttger, Jahr.-Ber. d. Frankf. phys. Ver. 1864/65, 24**, vgl. **E. Siegwart, Dingl. Journ. 223, 309,** kann man auch in folgender Weise verfahren: Man überzieht die gereinigte Glasplatte mit einer milchigen Mischung von feinster weißer Glasfarbe und dünner Gummi arabicumlösung und setzt die Platte genügender Kälte aus, so daß das Wasser gefriert und die Glasteilchen in den eisblumenähnlichen Formen abgelagert werden. Läßt man nun langsam auftauen, so bleibt die Farbe liegen und kann in der Muffel eingebrannt werden; auf andere Weise kann man aber auch durch Ätzung mit dem Gemenge einer Fluorsalzlösung und dickem Glycerin diese Figuren fixieren. Nach **P. Weißkopf, Sprechsaal 1877, 224** ist das Gelingen des erstgenannten Verfahrens von vielerlei Bedingungen abhängig, besonders von vollkommen ebener Oberfläche und genau wagerechter Lage der Glasplatte, so daß es sich anempfiehlt, derartige Verzierungen auf anderem Wege anzubringen. Man überzieht das Glas gleichmäßig mit einer wässerigen Emailpulveranschlemmung und legt einen mit Lavendelöl bestrichenen Bogen Papier auf, den man glatt streicht. Nach Abhebung des Papieres ist die Tafel mit den Zeichnungen bedeckt, die dann eingebrannt werden. Ähnliche Figuren erhält man, wenn man umgekehrt verfährt, also die Glastafel mit Lavendelöl bestreicht und mit einem in die wässerige Emailmischung getauchten Pinsel vorsichtig überstreicht.

Ein einfaches Verfahren der Herstellung von Eisblumenverzierung auf Fensterscheiben ist in **Farbe und Lack 1912,** 8 angegeben: Man bestreicht das Glas mit einer Lösung von 10 g Bittersalz in 20 g Bier und braucht nur dafür zu sorgen, daß die Fensterscheiben nicht erschüttert werden. Das Bittersalz kann man auch durch eine wässrige Lösung von Zinkvitriol oder Magnesiumsulfat mit Dextrin oder Gummi arabicum ersetzen. Die Krystalle bilden sich bei diesem Verfahren schon bei gewöhnlicher Temperatur nach Verdunstung der Flüssigkeit.

Eisblumenartige Verzierungen auf mattierten Glasflächen kann man nach **D. R. P. 24 329** auf die Weise hervorbringen, daß man die Flächen mit einem Überzuge von Leim oder arabischem Gummi versieht, dann trocknen läßt und die Gegenstände nun stark erhitzt, wobei der Überzug abspringt und durch oberflächliches Abreißen von Glassplittern diese eisblumenähnlichen Figuren erzeugt.

Über ein mechanisches Verfahren der Glasverzierung mit Anwendung einer Damasciermasse siehe **D. R. P. 76 821.**

Über Ätzmusterimitationen (Einpressen der Glasmasse in geätzte Metallformen) siehe **D. R. P. 9639** und den Abschnitt Metallätzung. **[72 ff.]**

597. Photomechanische Ätzprozesse.

Genaue Angaben über die Ausführung von Glasätzverzierungen, beginnend mit der Herstellung der Druckplatte, weiter die Anfertigung des Druckes, die Bewerkstelligung des Umdruckes und schließlich die Ausführung der Ätzung macht **Keßler** in **Dingl. Journ. 170, 77.**

Das Siegwartsche Verfahren des Ätzens von Photographien in Glas beschreibt **Liesegang in Phot. Archiv 1868, 234.** Man überzieht nach diesem Verfahren das Glas mit einer durch Kaliumbichromat lichtempfindlich gemachten Gelatinelösung, belichtet je nachdem, ob die Zeichnung oder der Hintergrund matt werden sollen, unter einem Positiv oder Negativ, stäubt das Bild mit Kryolithmehl ein, überzieht mit einer dünnen Kollodiumlösung und behandelt die Platte mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8). Da das Flußspatpulver nur an den vor dem Lichte geschützten Stellen haftet, die Lichter demnach am wenigsten Flußspat enthalten, findet daselbst die Ätzung auch nur in geringem Maße statt. **Liesegang** beschreibt in derselben Arbeit auch ein anderes Verfahren der Übertragung photographischer Bilder auf eine mit Harz bestäubte Glasplatte und deren folgende Ätzung mittels Fluorwasserstoffsäure. Statt des Harzes kann man auch einen leicht schmelzbaren Glasfluß oder borsaures Bleioxyd verwenden. Besonders schöne Effekte werden erzielt, wenn man statt des weißen Glases farbige Überfanggläser verwendet, deren Masse anders gefärbt ist als der Überzug. Man erhält dann beispielsweise bei einem gelben Glas mit blauem Überzug eine gelbe Zeichnung auf grünem Grunde.

Zur Ausführung photomechanischer Ätzeffekte auf Glas (oder Metall) erzeugt man zwei Lösungen: 1. Das lichtempfindliche Resinat durch zweistündiges Verkochen von 100 g hellem Kolophonium, 10 g Ätznatron, 33 g Krystallsoda in 1 l Wasses, weiteres Zufügen von 1 l Wasser, Beimischen einer seifehaltigen Lösung von 7,5 g Teerfarbstoff (Methylviolett, Methylgrün, Fuchsin usw.) in 500 ccm kochendem Wasser und Fällen des Lösungsgemisches durch allmähliches Zufügen von 60 g Magnesiumsulfat, gelöst in 500 ccm kochendem Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird gut gewaschen, öfter zerrieben und bei 60—80° völlig wasserfrei getrocknet. Man

löst 2. 50 g Kautschukschnitzel in 4000 g Schwefelkohlenstoff im Wasserbade, bis die Hälfte des Lösungsmittels verflüchtigt ist, und fügt soviel reines Benzol hinzu, daß man 3333 g einer 1,5proz. Kautschuklösung erhält. 3. Man vereinigt 120 ccm der Kautschuklösung, 70 ccm Chloroform und 130 ccm Benzol mit 20 g Magnesiumresinat-Violett, 8 g -grün, 8 g -chrysoidin und 4 g -fuchsin, filtriert die im Dunkeln aufbewahrte lichtempfindliche Überzugsmasse nach achttägigem Stehen durch Watte und verwendet sie zum Überziehen der gereinigten Glas- oder Metallplatten. Nach etwa sechsstündigem Trocknen belichtet man dann unter dem Negativ je nach seiner Dichte zwischen 15 Minuten bis 3 Stunden in der Sonne (für Überfangglas-Tiefätzungen muß der Überzug dünn aufgetragen und lang belichtet werden) und entwickelt die im Dunkeln abgekühlten Platten mit einer Mischung von Benzol und Terpentinöl im Verhältnis 1 : 3 oder im Hochsommer von 1 : 4. Wenn sämtliche Details erschienen sind, wäscht man die Platte mit reinem Erdölbenzin, läßt trocknen, umgibt die Glasplatten mit einem Paraffinrand und ätzt für Mattätzung mit abgekühlter rauchender, mit 10% Wasser verdünnter Fluorwasserstoffsäure, wobei es wichtig ist, die Ätzung zu unterbrechen, wenn eine charakteristische Farbveränderung der Schicht einzusetzen beginnt. Tiefätzungen werden mit verdünnterer Säure ausgeführt. Um helle Bilder auf dunklem Grund zu erhalten, exponiert man beim Benzolentwickelungsverfahren unter einem Negativ und erhält so nach der Ätzung geätzte Lichtpartien und unangegriffene durchsichtige Schatten, worauf man die Bilder mit Bleiweiß einreibt und sie so gegen den dunklen Hintergrund abhebt. Andernfalls erhält man Diapositive, die direkt als Fensterverzierungen dienen können, oder weiter mit Glasfarben bemalt und eingebrannt werden. **(A. P. 358 816 und 358 817.)**

Zur Herstellung von Reliefätzungen mit vertieften Lichtern in Glas überzieht man die Glasfläche mit lichtempfindlichem Asphalt, belichtet unter einem Negativ, entwickelt nach D. R. P. 116 856 zunächst die höchsten Lichter, ätzt ein und wiederholt dieses Verfahren stufenweise bis zu den schwächsten Lichtern, wodurch man verschieden dicke, den Ätzeffekt erhöhende Schichten erhält.

Um einen guten Druck zu erzielen, muß in erster Linie dafür gesorgt werden, daß die Bestandteile der Druckfarbe völlig rein und gut gelöst auf die absolut trockene Glasoberfläche aufgebracht werden, und daß die Präparierung des Druckpapieres und der Farben selbst mit den einzelnen hierzu verwendeten Materialien in ganz bestimmten Verhältnissen erfolgt. In **Sprechsaal 1912, 302** wird folgendes Verfahren empfohlen: Man zieht das Papier durch eine flache Schüssel, die eine Lösung von 100 g Kochsalz und 150 g pulverisiertem Alaun in 4 l Regenwasser enthält, läßt abtropfen, trocknet das Papier und bestreicht es zweimal mit einer erkalteten Lösung von 250 g gequelltem Tischlerleim, 100 g Glycerin und 25 g Kochsalz in 1 l Regenwasser. Ein größerer Glycerinzusatz bewirkt höhere Geschmeidigkeit der Masse. Die Druckfarbe wird am besten hergestellt aus 150 g französischem Terpentinöl, 60 g syrischem Asphaltpulver, 50 g gelbem Bienenwachs und 30 g Burgunderharz, während andere Vorschriften als Gemengebestandteile der Druckfarbe außerdem auch noch Rindertalg, Stearin und Druckfirnis angeben. Die Druckfarbe wird zum Gebrauch auf dem Wasserbade erwärmt; das aufgelegte Druckpapier wird mit angesäuertem Wasser oder mit Wasser abgelöst, das etwas Spiritus enthält. (Vgl. **Sprechsaal 1912, 432.)**

Zum Übertragen von Zeichnungen z. B. auf Glas stellt man diese durch Lichtdruck auf einem mit Bichromatgelatine überzogenen lichtempfindlichen Papier oder Gewebe her, bringt nach der Belichtung die unverändert gebliebenen Stellen der Gelatine durch Befeuchten znm Quellen, versieht die gequollenen Teile mit Druckfarbe und druckt sie nunmehr auf die zu ätzende Fläche um. **(D. R. P. 20 862.)**

Zum Übertragen von Bildern für das Glasätzungsverfahren überzieht man die Druckplatte wie bei der Ausführung von Metallätzungen mit Wachsfarbe, überträgt die Zeichnung von der Platte mittels eines besonderen dünnen und weichen Umdruckpapieres, das einen in kaltem Wasser löslichen, das Eindringen der Farbschicht in das Papier verhindernden Kleister- oder Eiweißüberzug besitzt, auf dieses Papier, versieht dieses mit der Farbzeichnung und preßt das Papier mit der Farbschicht von Hand an den zu ätzenden Gegenstand. Nach Einlegen in Wasser zieht man das Papier dann ab, trocknet, pudert die übertragene Zeichnung mit Talkum, ätzt und entfernt die Übertragungsmasse durch Waschen mit Terpentinöl. **(C. Fleck, Keram. Rundsch. 1918, 44.)**

Glas- und Tonwarenverzierung.

598. Photokeramische Druckverfahren. Literatur und Allgemeines. Keramocyanographie, Metallüster. Photobilder.

Fleck, C., Photokeramik. Berlin 1909. — Liesegang, E., Photographische Schmelzfarbenbilder auf Email, Porzellan und Glas. Düsseldorf 1898. — Schwier, Handbuch der Emailphotographie. Weimar 1885. — Walter, H., Das keramische Druckverfahren. Dresden 1893. — Kissling, I., Das Gesamtgebiet der Photokeramik. Wien und Leipzig 1893. — Krüger, I., Photokeramik. Wien und Leipzig 1893.

Über die Ausführung zinkographischer Druckverfahren auf Glas siehe **Sprechsaal 1896, 841.** Wesentlich einfacher ist die von **Pawlowsky** aufgefundene, von **Fleck** verbesserte Pigmentmethode.

Über ein Verfahren, auf lithographischen Steinen Lichtbilder für den Druck hervorzubringen, siehe **Dingl. Journ. 128, 369; 132, 265.**

Ein älteres Verfahren der Übertragung von Photographien auf Porzellan beschreibt **Joubert** in **Phot. Archiv 1860, 208.** Vgl. **W. Grüne, Phot. Archiv 1867, 249; Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 1588.**

Die Erzeugung photographischer Emailbilder auf Glastafeln ist in **D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 4** beschrieben. — S. a. **[682]**.

Über Anfertigung eingebrannter Photographien auf emaillierten Glasplatten, siehe **Dingl. Journ. 191, 156 u. 393.**

Über die Darstellung eingebrannter Chromlichtbilder, siehe auch **J. v. d. Forst, Photogr. Archiv 1871, 256.**

Die Verzierung von Glas-, Ton- und Emailwaren durch unmittelbare Übertragung von Hoch- oder Tiefdruckplatten, beschreibt **C. Fleck** in **Keram. Rundsch. 24, 36.**

Über Herstellung von Tiefdruckplatten für keramische Zwecke ohne photographischen Hilfsapparat siehe **C. Fleck, Keram. Rundsch. 24, 168.**

Theorie und Praxis des Dreifarbendruckes und seine Anwendung in der Keramik erörtert **C. Fleck** in **Sprechsaal 53, 275 u. 287.**

Die Beschreibung der Anfertigung von Strahlenfiltern für die rote, gelbe, blaue und schwarze Druckplatte im keramischen Vierfarbendruck bringt **C. Fleck** in **Keram. Rundsch. 23, 291.**

Zur Ausführung der photokeramischen Verfahren geht man nach **C. Fleck** entweder von positiven oder von negativen Bildern aus, die man in geeigneter Weise auf dem keramischen Objekt erzeugt bzw. auf den Gegenstand überträgt und einbrennt. Man unterscheidet: Einstaub-, Pigment- und Substitutionsverfahren, auf deren Ausführung, was die Einzelheiten betrifft, nur durch Zitierung der in den folgenden Kapiteln gebrachten Vorschriften eingegangen werden kann. Zur Herstellung einbrennbarer Bilder bedient man sich nach **Sprechsaal 1912, 143** u. **541** ausschließlich des photokeramischen Einstaubverfahrens. Die abziehbaren Celloidinpapiere sind nur für das kalte Verfahren zu gebrauchen, da die so hergestellten Bilder keine beständigen Metalloxyde enthalten und daher verbrennen. — S. a. Bd. II **[596]** und die Specialwerke.

Ein Verfahren zur Herstellung positiver Photographien auf Glas durch Einstauben beruht auf der Reduktion der Eisenoxydsalze durch Licht zu Eisenoxydulsalzen, sowie darauf, daß letztere hygroskopisch sind, erstere aber nicht. Man gießt eine heißbereitete, filtrierte Lösung von 10 Tl. citronensaurem Eisenoxyd, 5 Tl. Citronensäure und 2 Tl. einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid in 100 Tl. Wasser auf eine gereinigte, erwärmte Glasplatte, trocknet, legt sie noch warm in einem Kopierrahmen auf das Negativ und exponiert in der Sonne 8—10 Minuten, im Schatten 1 Stunde. Nach dem Herausnehmen überhaucht man die Platte schwach, staubt das Bild mit einem in Graphit oder Polierrot getauchten Einstaubpinsel vorsichtig ein, übergießt mit Rohkollodium, läßt erstarren, schneidet an den Rändern ab und legt die Platte in Wasser. In 3—4 Minuten ist die Kollodiumhaut mit dem Bilde flott und kann auf jede andere Glasplatte aufgezogen werden. Soll das Bild auf der Platte, auf der es erzeugt wurde, bleiben, so verdünnt man die lichtempfindliche Lösung mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser und überzieht nach dem Einstauben mit Kollodium, das etwas Ricinusöl enthält. Nach dem Trocknen läßt sich gut firnissen. Die Methode ist empfehlenswert zur schnellen und billigen Herstellung von Glasstereoskopbildern. **(Photogr. Korresp. 1874, 77.)**

Über die Verwendung der Cyanographie in der Keramik siehe **C. Fleck, Keram. Rundsch. 1911, 61:** Man streicht nach diesem Verfahren die als Eisenblaudruck erhaltene, unentwickelte Kopie auf eine mit kalt gesättigter Eisensalzlösung befeuchtete Leimplatte, wobei durch Verbindung des Eisensalzes mit dem überschüssigen roten Blutlaugensalz der photographischen Kopie eine Leimätzung erzeugt wird, die dann gleich oder nach einiger Zeit bis zur Bildung eines vollständigen Halbtonbildes mit Fettfarbe eingewalzt wird. Das Bild wird mit keramischem Abziehpapier abgenommen, worauf man den Abzug mit keramischen Farben einstaubt und auf den zu verzierenden Gegenstand überträgt.

Um auf Tonwaren Porträts oder Landschaften auf photographischem Wege herzustellen, wird ein abziehbares Hochglanz-Albuminpapier nach **Keram. Rundsch. 1910, 407** auf der Rückseite mit einer lichtempfindlichen Flüssigkeit durchfeuchtet, die aus einer Lösung von 100 g grünem Eisenoxydammoniumcitrat, 100 g rotem Blutlaugensalz, 100 ccm einer Oxalsäurelösung 1: 100 und 200 ccm Alkohol in 1000 ccm destilliertem Wassers besteht. Man trocknet, kopiert und entwickelt in abgekochtem Wasser, das einige Tropfen einer Citronensäurelösung 1: 10 enthält. Das Entwickeln ist beendet, wenn die höchsten Lichter rein weiß sind. In der Originalarbeit von **C. Fleck** finden sich auch andere Vorschriften, die sich auf die Anwendung des Uraneisendruckes, des Tintenkopierverfahrens, der Kallitypie, des Sepiakopierverfahrens und des Platineisenverfahrens beziehen. Vgl. Bd. II **[594]**.

Überzieht man eine Porzellan- oder Metallplatte mit einem in Harz- oder Schwefelharzfirnis gelösten Schwermetallüster (keramische Unterglasurfarbe) und belichtet die glänzend getrocknete Schicht unter einem Negativ etwa eine halbe Stunde im Sonnenlicht, so wandern die in dem Firnis fein suspendierten Teilchen aus dem Dunkel ins Helle, woselbst sie sich in dem Maße des Helligkeitsgrades anhäufen, während die Schatten fortschreitend freier werden. Brennt man nunmehr

die Platten bis zum Verschwinden der organischen Substanz, so erhält man ein außerordentlich scharfes, genaues Positiv des angewandten Negatives, das nur den Nachteil besitzt, daß die Weißen nicht ganz rein sind. Dieser Nachteil dürfte sich durch Ausarbeitung des Verfahrens beheben lassen. **(F. Alefeld, Chem.-Ztg. 1906, 1087.)**

Ein eigentümliches Verfahren zum Verglasen der Lichtbilder nach **Plaut** ist in **Dingl. Journ. 130, 155** beschrieben: Man erhitzt das belichtete, mit Eiweiß- oder Gelatineemulsion erzeugte Glasnegativ bis zur Rotglut, wodurch das Eiweiß zerstört und das Bild durch Reflexion positiv wird. Die Zeichnung besteht aus reinem Silber, das dem Glase so stark anhaftet, daß dieses ohne Beschädigung poliert werden kann. Setzt man das Glas nun der Einwirkung von Flußsäuredämpfen aus, so soll die Zeichnung auf den durch das Silber nicht geschützten Stellen geätzt werden, wodurch man eine reliefartige Bildwirkung erzielt. Man kann das Glas auch so weit erhitzen, daß seine Oberfläche in Fluß kommt, wodurch das Silberbild in das Innere des Glases einsinkt und unabwaschbar auf ihm haften bleibt.

599. Bichromatverfahren. Plattengravierung.

Zur Herstellung der sog. emaillierten Photobilder exponiert man eine mit der Lösung von 3 Tl. Albumin, 3 Tl. Zucker, 5 Tl. gesättigter Ammoniumbichromatlösung in 20—30 Tl. Wasser überzogene und getrocknete Rohkollodiumplatte unter einem weichen Positiv im Magnesiumlicht, und stäubt das Bild mit Emailfarbe ein, die nur an den nicht vom Licht getroffenen Stellen haften bleibt. Das Bild wird nun mit Alkohol behandelt, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, gewaschen, bis alles chromsaure Salz entfernt ist, getrocknet und mit der Kollodiumhaut abgelöst, auf das Porzellan übertragen, das Kollodium entfernt und zuletzt das Ganze in der Muffel eingebrannt. Nach **Obernetter** präpariert man die Glasplatte im Dunkeln mit der Lösung von 5 Tl. arabischem Gummi, 10 Tl. Zucker, 5 Tl. Glycerin, 6 Tl. doppeltchromsaurem Kali in 100 Tl. Wasser, trocknet im Dunkeln bei 30—40°, belichtet unter einem Transparentpositiv, bis das Bild schwach sichtbar ist, trägt mit einem Pinsel eine Mischung von 100 Tl. Porzellanfarbe und Flußmittel und 1 Tl. gepulverter Seife auf und überträgt das Bild nun von der Glasplatte auf die Fläche, auf welcher es eingebrannt werden soll, auf folgende Weise: Das Bild wird mit Rohkollodium überzogen und nach dem Trocknen in schwach alkalisches Wasser getaucht, das die Kollodiumschicht mit dem Bilde ablöst. Man wäscht die Schicht gut mit reinem Wasser aus, dann befestigt man sie, das Kollodium nach oben, mit Gelatine auf der betreffenden Fläche, damit man es mit Alkoholäther abwaschen kann, und brennt das Bild sodann im Muffelofen ein. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 1653 und 1867, 73.)**

Den geätzten Photographien ähnliche Resultate erzielt man, wenn man irgendein negatives Bild auf einer mit doppeltchromsaurem Kali empfindlich gemachten Gummischicht exponiert und nachher das Bild mittels Mennige einstaubt. Das so erhaltene rote Negativ wird auf bekannte Art fixiert und eingebrannt, worauf man das entstandene leichter lösliche Bleiglas mit starker Salpetersäure behandelt, so daß ein weißmattiertes, in der Durchsicht positives Bild entsteht. **(Ding. Journ. 220, 479.)**

Zur Erzeugung von Kohlebildern auf Gips- oder Tonplatten wird ein chromiertes Kohlepapier einer durchsichtig gemachten Zeichnung (eines Holzstiches, Kupferstiches u. dgl.) belichtet, nach genügender Exposition durch rasches Waschen von überschüssigem Chromsalz befreit, und in nicht zu feuchtem Zustande auf eine ebene, mit dünnflüssigem Gipsbrei begossene und getrocknete Spiegelglasplatte gelegt, und zwar mit der Bildseite dem Gips zugekehrt. Ist dass Kohlepapier trocken geworden, so wird das Bild durch beständiges Aufgießen von Wasser vorsichtig entwickelt. Letztere Operation erfordert etwas Übung, da leicht durch zu starkes Aufgießen die feinen Details des Bildes leiden. Man erhält so von der positiven Zeichnung direkt ein positives Bild, da nur die vom Lichte nicht getroffene unzersetzte Gelatine in den Gips eindringt und ihre Schwärze dort absetzt, während das unlöslich gewordene (negative) Kohlebild vom Wasser fortgespült wird. Für das Einbrennen solcher Kohlebilder müßte das Kohlepapier natürlich statt eines Überzuges aus Tusche und Gelatine einen solchen aus Schmelzfarben und Gelatine erhalten. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1292.)**

Ein keramisches Tiefdruckverfahren beschreibt **C. Fleck** in **Keram. Rundsch. 22, 111.** Eine abgeschliffene, abgebürstete und gewaschene Kupferplatte wird mit einer lichtempfindlichen Lösung von 5 g gepulvertem Ammoniumbichromat, 100 ccm destilliertem Wasser, 10 ccm Ammoniak, 10 g trockenem Albumin und 20 ccm flüssigem Fischleim, die mittels eines Schleuderapparates auf der Platte verteilt wird, übergossen und gleichzeitig über einer erhitzten Eisenplatte getrocknet. Auf diese Schicht wird ein Rasternegativ ohne Bild gelegt, beide im Kopierrahmen fest zusammengepreßt und 5—7 Minuten lang kopiert. Die kopierte Platte wird nun erst in ein Wasserbad und dann in ein Methylviolettfarbbad gelegt; stellt sich bei diesem Auffärben heraus, daß der Raster fehlerfrei ist, so wird die getrocknete Platte über einem Gasofen erhitzt, bis der Raster kastanienbraun geworden ist. Auf Pigment-Ätzpapier wird dann ein Diapositiv des Bildes aufgelegt, mit Hilfe eines Photometers kopiert, die Pigmentkopie auf die Kupferplatte übertragen und mit warmem Wasser entwickelt. Nun werden Rand und Rückseite des getrockneten Bildes mit einem Lack aus 100 g Terpentinöl und 20 g syrischem Asphalt bestrichen; nach erfolgtem Trocknen wird das Bild nacheinander vier Minuten lang in ein 40grädiges, drei Minuten lang in ein 37grädiges, zwei Minuten lang in ein 33grädiges Eisenchloridbad gelegt und schließlich

in einem Bad von 30° Bé ca. eine Minute lang zu Ende geätzt. In einem Sodabade wird die Platte mit Champagnerkreide und Spiritus geputzt, worauf sie druckfertig ist. Vom Drucker werden auf Druckseidenpapier Abzüge gemacht, diese mit Emailpulver eingestaubt und zum Einbrennen auf eine feuerfeste Unterlage übertragen. Will man den Emailraster entfernen, so erhitzt man die Kupferplatte, überbürstet sie mit Ätznatronlauge und macht sie in einem Bade aus 1000 ccm Wasser, 50 ccm Salzsäure und 10 g Chromsäure wieder blank.

Über die Ausführung des Reproduktionsverfahrens auf Glasur oder Email und die Ätzung der Stahlplatte siehe **C. Fleck, Keram. Rundsch. 1911, 459.** Siehe auch die weiteren Abhandlungen desselben Autors in **Keram. Rundsch. 27, 205** und die Beschreibung des Verfahrens zur Ausführung der Keramogravüre zwecks Erzeugung einbrennbarer Photographien für Massenfabrikationen unter Anwendung einer Kopierlösung, die in 100 Tl. Wasser, 5 Tl. Ammoniumbichromat, 3 Tl. Borax, 1 Tl. Alaun, 10 Tl. Zucker und 25 Tl. Gummi arabicum enthält, in **Sprechsaal 1919, 397.**

Über ein mechanisches Verfahren der Übertragung von Zeichnungen auf Tonplatten mittels Photoreliefplatten siehe **D. R. P. 16 093.** Letztere werden hergestellt durch Formen eines Gemenges von je 1 g Gelatine und Kaliumbichromat, 10 g Wasser, etwas Glycerin und Alkohol, worauf man nach dem Trocknen belichtet, aufweicht und nach Weglösung der unbelichteten Gelatinemasse in einem 20proz. Cyankaliumbade entwickelt. Näheres über die Übertragung siehe im Original.

Zum Verzieren von Glas bestreicht man die Tafel nach **D. R. P. 39 956** mit einer lichtempfindlichen Masse, bestehend z. B. aus Ammoniumbichromat und Gelatine, legt die Zeichnung auf und fixiert durch Belichten. Dann überzieht man die Platte mit gekochtem Leinöl und wäscht mit Wasser ab, wodurch die löslich gebliebenen Teile der lichtempfindlichen Schicht zusammen mit dem darüberliegenden Firnisüberzug abgewaschen werden, während die belichteten, unlöslichen Partien erhalten bleiben, trocknet, stäubt mit einem Bronze- oder farbigen Glaspulver ein, entfernt das Pulver von dem klaren Glasgrunde des Musters und füllt diesen ev. mit anderen Farben in ähnlicher Weise aus. Wenn man zum Einstauben keramische Farbpulver nimmt, so kann man die Platte nachträglich zur Befestigung der farbigen Schicht brennen.

Zur Herstellung rein weiß-schwarzer Photographien auf Glas, die also in den Schattenpartien nicht gelb getönt sind, bereitet man nach **Sprechsaal 1912, 541** nach einer erprobten Vorschrift zunächst zwei Lösungen: Die erste Lösung aus 4 g Ammonium- und ebensoviel Kaliumbichromat in 200 ccm Wasser und eine zweite Lösung aus 8 Tl. Gummi arabicum, je 4 Tl. Traubenzucker und Honig, 5 Tl. weißem Zucker, 2 Tl. Alkohol und 2—4 Tropfen Glycerin in 28 Tl. Wasser. Zur Herstellung der lichtempfindlichen Masse werden gleiche Teile dieser Lösungen mit einer Kollodiumlösung gemischt, die aus 100 Tl. 2proz. Rohkollodium, 10 Tl. reinem Alkohol und 1—3 Tropfen Ricinusöl besteht. Nach Entwicklung des Bildes und nach dem Erstarren der Kollodiumschicht wäscht man das Bild in einer 2—3proz. Ätznatronlösung bis die Kollodiumhaut rein weiß erscheint und alle Chromsalze entfernt sind, wäscht sodann in reinem Wasser und schließlich in alkoholhaltigem Wasser, legt das Bild auf den gereinigten keramischen Gegenstand, läßt trocknen, überzieht mit einer geeigneten Flußmischung und brennt ein. Gold- oder platinhaltige Farbkörper liefern braune bzw. blauschwarze Bilder.

Um Gegenstände aus Porzellan braun bis schwarz zu färben oder mit ebenso getonten Bildern zu versehen, überzieht man sie nach **D. R. P. 90 721** mit einer Chromleimschicht, belichtet evtl. unter einem Negativ oder einer Schablone und erhitzt auf 300—400°.

Zur Herstellung von Platten zwecks Erzeugung von mehrfarbigen Abziehbildern für keramische Zwecke graviert man die Platten entsprechend der verschiedenen Färbekraft der einzelnen Farbpulver verschieden tief. Das Muster für eine schwachfärbende gelbe Farbe wird daher tief ausgehöhlt, während zur Erzeugung auch starker Kobaltschatten nur geringe Tiefe des Stichs erforderlich ist. Man überträgt dann die Bilder in bekannter Weise auf das Geschirr dadurch, daß man die Platten mit einer klebrigen Masse bestreicht, die Zeichnung auf Seidenpapier überträgt und dann auf dem Geschirr abklatscht, worauf man die übertragenen Partien mit Farbmaterial bestreut. **(D. R. P. 161 013.)**

600. Druck und Umdruck. Abziehverfahren, Druckpasten.

Es ist natürlich ein Unterschied, ob man Abzüge und Umdrucke unter oder auf der Glasur ausführt, da in jedem dieser Fälle die betreffenden Klebmittel verschieden zusammengesetzt sein müssen; während man also für Unterglasurumdruckarbeiten einen gewöhnlichen Firnis verwenden kann, bedient man sich für den Druck auf der Glasur eines Gemenges von 4 l gelagertem Leinöl, 1 l Rüböl, 120 g Kolophonium, je 60 g Mennige und Holzteer. Doch ist der Unterglasurdruck seiner besseren Haltbarkeit wegen auf jeden Fall der Übertragung von Bildern auf die Glasur vorzuziehen. **(Sprechsaal 1912, 48)**

Als Druckfarbe für keramische Abziehbilder verwendet man mit 50% Minium oder anderen Bleiverbindungen gekochtes Leinöl und erhält eine Farbmasse mit so hohem Bleigehalt, daß sich der Zusatz eines Glasflusses erübrigt. **(D. R. P. 229 192.)**

Die Herstellung von Zeichnungen auf Porzellanglühgeschirr nach dem Stahldruckverfahren ist in **Sprechsaal 1912, 508** beschrieben. Zweckmäßig bedient man sich zum Ausfüllen der Vertiefungen in der gravierten Stahlplatte eines Druckfirnisses, den man aus 1 l Leinöl, 24 g Kolophonium, 16 g Holzteer, 15 g Mennige durch Verkochen und Verdünnen mit 40 g Holzteer gewinnt. Man preßt dann das Papier auf die Platte, zieht es, wenn die Aufnahme der Farbe

erfolgt ist, ab und überträgt die noch klebrige Zeichnung auf den Scherben. Dieser wird dann zur Entfernung der organischen Stoffe schwach verglüht, worauf man den mit dem Bilde versehenen Gegenstand glasiert.

Beim sog. Warmdruck verfährt man, was die Übertragung der mit dem Papier abgezogenen Farbe auf das Porzellan anbetrifft, in derselben Weise, doch besteht in der Übertragung der Farbe von der Platte auf das Papier insofern ein Unterschied, als man beim Warmdruck Farben und Stahlplatten erwärmt, wobei erstere nicht heißer sein sollen als die Platten. Im übrigen wird auch hier der Farbenüberschuß von der Platte entfernt und das Druckpapier nach vollständiger Säuberung der hohen Plattenteile auf die noch warme Platte aufgepreßt. **(Sprechsaal 1912, 682.)**

Zum Bedrucken von Porzellan und Steinzeug verwendet man nach **D. R. P. 49 197** eine mit Firnis, Honig, oder dgl. angeriebene, flußfreie Metalloxydfarbe und verrührt diese mit dem gepulverten Fluß eines fein pulverisierten, farblosen Glases. Man läßt die so hergestellte Farbe eintrocknen und bewirkt durch folgendes Brennen eine Vereinigung der Glasur des bedruckten Gegenstandes mit den aufgedruckten Zeichen, die dann glasähnlich erscheinen.

Nach **D. R. P. 77 024** erhält man bemalte oder bedruckte keramische Waren, deren Bemalung gegen Säuren und Witterungseinflüsse widerstandsfähig ist, bei Anwendung eines Mal- bzw. Druckmittels, das geschlemmten Schwerspat, Zinkoxyd, Infusorienerde, Kalisilicat, Bleiacetat, Borax, Glycerin und Kalk enthält und dem man als Fixativ ein Gemisch von Kali- und Natronsilicaten mit Kalk und ein Glanzmittel, das aus Manganoxydulsalz und Firnis besteht, zusetzt.

Nach **D. R. P. 72 890** wird die Zeichnung mit einer klebrigen Masse (Firnis oder Lack) auf den keramischen Gegenstand im Umdruckverfahren aufgetragen, worauf man die verschiedenen Teile der Zeichnung mit den verschiedenen einzubrennenden Farben von Hand einstäubt, die nicht haftende Farbe entfernt und den Gegenstand brennt. Um die Lackfarbe dem Auge sichtbar zu machen, setzt man ihr irgendwelche Farbstoffe zu, die beim Einbrennen des Gegenstandes verschwinden.

Nach **D. R. P. 98 175** bestreicht man den verglühten Scherben zur Aufnahme der Druckfarbe mit Glycerin, trocknet, überträgt die Unterglasurfarbe, glasiert und brennt fertig.

Eine Druckpaste für keramische Unterglasurdruckverfahren besteht nach **D. R. P. 160 345** aus einem Gemisch der Farben mit Aloeextrakt, Sirup und Glycerin. Die Annahme der Glasur durch den Scherben wird durch dieses Bindemittel nicht verhindert. Man kann so Geschirr mit aufgedrucktem Unterglasurmuster in zwei Bränden herstellen, während sonst drei Brände nötig sind, da die öl- und gummihaltigen Druckfarben keine wässerige Glasur annehmen und daher vor ihrem Aufbringen im Glühfeuer ausgebrannt werden müssen. Dagegen nimmt eine nach vorliegendem Verfahren bereitete Paste aus 6 Tl. Kobaltblau, 5 Tl. Glycerin, 7 Tl. mit Wasser verdünntem Sirup und 4 Tl. Aloeextrakt die Glasur leicht an. Nach dem Zusatzpatent bereitet man die Druckpaste aus einem Gemisch von Aloeextrakt, Sirup, Glycerin, Farbpulver und Soda. Diese Farbe dringt leichter und gleichmäßiger ein und liefert schärfere Druckkonturen. **(D. R. P. 165 844.)**

Zur Verzierung von verschrühtem Porzellan-, Steingut oder Fayencescherben versieht man die Oberfläche der nur verglühten Stücke zunächst mit einer festhaftenden, wasserdichten, fettglänzenden Haut durch Überstreichen oder Bespritzen mit einer etwas Ricinusöl enthaltenden, mit spritlöslichen Teerfarben angefärbten alkohol-ätherischen Celluloidlösung und bedruckt bzw. pudert auf diese Haut, worauf in bekannter Weise der Scherben in der Verglühmuffe ausgeglüht wird. Es läßt sich so das keramische Druckverfahren auch auf die Unterglasurfarbentechnik übertragen. **(D. R. P. 297 833.)**

An Stelle des Kollodiums kann man für photokeramische Zwecke auch nach **C. Fleck** den Benzolauszug von Aniskörnern in Verbindung mit Lärchenterpentin und Paragummilösung verwenden. **(Sprechsaal 1917, 220.)**

Zur Erzielung fehlerfreier Bilder auf keramischen Unterlagen und zur Vermeidung des Abschwimmens einiger Stellen beim Auswaschen des Chromates, mischt man den Einstaubbildern aus arabischem Gummi, Honig und Chromatsalz Quittenschleim zu. **(D. R. P. 288 329.)**

Bei Herstellung von keramischen Bildern wird zur Befestigung der Abziehbilder auf dem Scherben ein Klebstoff verwendet, der nach **D. R. P. 208 212** aus 3 Tl. Gelatine, 1 Tl. Quittenkörnern, 1 Tl. Zuckerrübensaft und Wasser besteht, nach **D. R. P. 156 172** bedient man sich zu demselben Zweck einer wässerigen Gerbstofflösung.

Zur Herstellung von keramischen Unterglasurabziehbildern wird das Abziehpapier nach **D. R. P. 209 559** mit einer Kreideschicht und darüber mit einer Magnesia- und Traubenzuckermischung bedeckt, auf welche gedruckt wird.

Zur Vereinfachung der Anfertigung von Zeichnungen und Bildern auf keramischen Gegenständen mit Abziehbildern verfährt man nach **D. R. P. 248 458** folgendermaßen: Der Porzellanscherben wird zunächst, um ein besseres Haften der Abziehbilder zu erzielen, mit angesäuertem Wasser oder einer wässerigen Tanninlösung befeuchtet, worauf man die Bilder, wie üblich, abzieht und die dekorierten Scherben mit heißem oxalsäurehaltigen Wasser behandelt, um die aus Pflanzenschleim oder wasserlöslichem Gummi bestehende Firnisdecke der Bildschicht porös zu machen, so daß man nun, ohne vorheriges Verglühen des Scherbens, durch bloßes Eintauchen in die Glasur ihr Haften bei dem nun folgenden Garbrande ebensowohl auf der Bildschicht als auch auf dem Scherben bewirken kann.

Das von **A. L. de Rooy** erfundene Verfahren der Übertragung von Photographien auf Metall, Holz, Glas, Porzellan usw. wird nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 428** folgendermaßen ausgeführt: Man überstreicht das Bild mit geschmolzenem Schwefel und zieht das Papier, nachdem der Schwefel erstarrt ist, ab, so daß das Bild als Negativ auf der Schwefelschicht zurückbleibt; dann bestreicht man die Bildseite mit Öl und trägt eine lauwarme Mischung von Wasser, Gelatine und Glycerin auf. Trocknet man diese Schwefelplatte nunmehr bei höherer Temperatur, so löst sich das Bild los und bleibt auf der Gelatinemischung haften. Man klebt diese Haut mit derselben Gelatinemischung auf den Gegenstand auf, und verfährt wie üblich weiter.

Zur Herstellung von einbrennbaren Abziehbildern auf keramischen Waren, die mit Gold verziert sind, erhalten die mit den keramischen Druckfarben versehenen Abziehbilder nach **D. R. P. 118 657** an jenen Stellen, die mit Gold belegt werden sollen, eine Unterlage, die aus einem Gemenge von Kienruß, Eisenrot und Wismut besteht zu dem Zwecke, um die keramischen Gegenstände in einem einzigen Brande mit Bunt- und Golddruck versehen zu können.

Ein photographisches Übertragungsverfahren ist ferner dadurch gekennzeichnet, daß man Papier mit geschmolzenem Paraffin tränkt und die Schicht, solange das Paraffin noch weich ist, mit einer rotierenden Bürste behandelt, worauf man die präparierte Fläche zuerst mit einer eine Spur Wasser enthaltenden Kollodiumschicht und nach dem Trocknen mit der photographischen Emulsion überzieht. Der keramische oder sonstige Gegenstand, auf den das Bild übertragen werden soll, wird vorher mit Gelatine, Fischleim oder einem anderen wasserlöslichen Klebstoff überzogen, der bei dem folgenden Anpressen des das Bild tragenden Paraffinpapieres die Bindung des Bildes der Photographie bewirkt. Die Ablösung des Paraffinpapieres selbst erfolgt sehr leicht. **(E. P. 12 091/1915.)**

Über die Verzierung von Porzellan mit Bildern siehe auch **D. R. P. 52 824.**

601. Glas- und Porzellan-Email-, Relief-, Mattverzierungen.

Zu den Verzierungsarten des Glases und Porzellanes gehören außer den in den vorstehenden Kapiteln beschriebenen Verfahren des Glasierens, Metallisierens, Ätzens usw. auch kombinierte Methoden der Erzeugung, z. B. von Glasur- und Metallisierungseffekten, Relief- und Emailverzierungen, ferner auch die Glasmalerei und Anbringung von Lack- und Bronzeschichten auf kaltem Wege. Solche Verfahren sind, soweit sie bisher nicht aufgenommen wurden, in den folgenden Kapiteln beschrieben oder zitiert.

Über die gebräuchlichsten Verzierungsarten des Glases siehe die Abhandlung von **C. Jung** in **Sprechsaal 53, 107 ff.**

Ferner findet sich eine Besprechung der Erzeugung neuer Dekoreffekte auf Glaswaren von **O. Parkert in Sprechsaal 1912, 594.** Neben den bekannten weiter durchgeführten Irisierungseffekten wird auch die Herstellung der Perlmuttereffekte und der plastischen Glasdekorierung beschrieben.

Eine eingehende Beschreibung der Herstellung von verschiedenen Zierratgläsern und der Ausführung der Deckenverglasung bringt **C. Wetzel** in **Keram. Rundsch. 19, 469, 481 u. 504.** Vgl. ebd. **Jahrg. 1916, 228.**

Die verschiedenen Verzierungsarten keramischer Erzeugnisse finden sich von **E. Block** zusammengestellt im **8. Band der Fachbücher der keramischen Rundschau.**

Über die Verzierungsarten keramischer Erzeugnisse schreibt **E. Block** ferner in **Keram. Rundsch. 24, 197 ff.**

In **Österr. Chem.-Ztg. 1907, 192** bespricht **A. Willert** die Dekorationsarten der Feinkeramik unter der Glasur und auf der Glasur vom chemischen und künstlerischen Standpunkt.

Über die Herstellung und Verzierung von Porzellan siehe auch **Heinecke, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes 1897, 42.**

Über das Malen und Drucken auf Schmelzkacheln siehe **W. Wiesenberg, Keram. Rundsch. 21, 465.**

Ein Verfahren zur Herstellung von Emailverzierungen auf Glaswaren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das mit den erhabenen Zeichnungen versehene Glas vor seiner Kühlung unter einer mit geschmolzener Emailmasse versehenen Asbestwalze durchzieht, sodaß die erhabenen Stellen den Schmelzfluß direkt aufnehmen. **(D. R. P. 26 693.)**

Zur Herstellung einer Emailschicht auf Glas überzieht man es mit einem Fluß aus 30 Gewichtsteilen Salpeter, 90 Gewichtsteilen Kieselsäure (feinem Sand) und 250 Gewichtsteilen Bleiglätte, schreibt oder zeichnet in die zähe Masse und brennt sie durch einfaches Erhitzen der Platte in einer Muffel ein. **(D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 38.)**

Durch bloßes Überstreichen der Glasoberfläche mit einem Bariumsulfat-Wasserglasbrei kann man eine milchweiße, gegen heißes Wasser beständige Oberflächenschicht erzeugen, die eingebrannt in Email übergeht. **(Polyt. Notizbl. 1871, Nr. 7.)**

Zur Herstellung einer gepreßten Emailschicht auf Glas bestreicht man den Gegenstand nach **D. R. P. 22 091** mit einer zähen Masse aus trockenem Emailpulver, dickem Kienöl und Dammar-

lack, trocknet und preßt die Verzierung ein. Das Email wird dann gebrannt und es lassen sich so die Formen der Zeichnung, z. B. Vogelfedern oder Blattrippen in schwachem Relief wiedergeben.

Die Emaillierung gläserner Apothekerstandgefäße mit einer bleifreien Glasur ist in **Techn. Rundsch. 1906, 540** beschrieben.

Über die Verzierung von glasiertem Porzellan mit Email und die Maßnahmen zur Verhütung des Ineinanderlaufens der Glasflüsse siehe **D. R. P. 36 305.**

Über das Verzieren von Tonwaren durch Auftragen verschiedenfarbiger, an manchen Stellen zu entfernender Farbschichten, wobei erstere schließlich mit den Tongegenständen eingebrannt werden, siehe **D. R. P. 64 355.**

Zur Herstellung matter Verzierungen auf Porzellan in einem Brande trägt man nach **D. R. P. 57 644** auf die durch Firnis geschützte Glasur an den gewünschten Stellen eine fein geriebene Masse auf, die durch Anschlemmen von 57% Ton und 43% Kieselsäure mit Gummiwasser hergestellt wird. Man malt dann für Hochreliefs z. B. mit einem Gemenge von 73% Kieselsäure, 19% Ton, 6% Kali und 2% Kalk, für Flachmuster mit einem Gemenge von 76% Kieselsäure, 12% Ton, 4% Kali und 8% Kalk und brennt nunmehr alle Aufträge im Porzellanbrand ein, so daß man einen Scherben erhält, der matte Stellen und glänzende Muster aufweist. Die weitere Flächenverzierung mit Glanzgold oder Schmelzfarben und ihr Einbrennen im gewöhnlichen Muffelfeuer erfolgt wie üblich.

Zur Herstellung von Reliefverzierungen, z. B. auf keramischen Erzeugnissen, bringt man zwischen zwei Formplatten, von denen die eine die anzufertigende Verzierung in vertieftem, die andere in erhöhtem Zustande trägt, eine Gelatinemasse, flüssig oder als Platte, auf, formt den Zwischenbildträger durch Zusammenpressen des Ganzen, füllt dann die erhaltene Gelatinematritze mit Farbe aus und zieht diese auf den zu verzierenden Gegenstand auf. **(D. R. P. 317 447.)**

Matte, farbige Verzierungen auf Porzellan werden nach **D. R. P. 179 562** dadurch erhalten, daß man die Gegenstände nach dem ersten Einbrennen der Farben mit einem zweiten, leicht schmelzbaren, farblosen Glasuranstrich versieht, den man in schwächerem Feuer brennt und dann mit einer schwachen Säure anätzt.

Zur Herstellung von Porzellanwaren, die im durchfallenden Lichte Musterung zeigen, bemalt man die Gipsform der herzustellenden Gegenstände mit einer flußmittelreichen, hoch durchscheinend brennenden Masse in beliebigen Musterungen, und zwar so, daß durch Handarbeit, Gebläse oder mit Schablonen diese durchscheinende Masse von den stärksten bis zu den schwächsten Lagen, je nach Art der verschiedenen Muster, aufgetragen wird. Beim gemeinsamen Brande nehmen die Massen dann verschiedene Grade des Durchscheinens bis zur Verglasung an. **(D. R. P. 274 996.)**

602. Cloisonnédekor, Metall-Keramik-Kombinationen.

Nach einem in **Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 957** beschriebenen Verfahren werden die durch Flußsäureätzung erzeugten Vertiefungen der Gläser, Porzellane oder kieselhaltigen Kunststeine mit Email oder zur Ausführung nielloartiger Verzierungen zuerst mit feinen Metalldrähten und dann innerhalb der so erhaltenen Zellen mit Schmelzfluß ausgefüllt, worauf man die Flüsse einschmilzt.

Zur Verzierung von glasiertem Porzellan mit Email unter Vermeidung des Ineinanderlaufens der Glasflüsse befestigt man die Umrisse der Zeichnungen mittels Umdruckes aus feuerfester Porzellanfarbe auf der Glasur, füllt die so begrenzten Felder mit Email aus, brennt in der Muffel bei Glanzgoldtemperatur ein und kühlt schnell ab. Das Email ist dann mit der Glasur verbunden und zeigt zwischen den eingesunkenen Umrissen aus feuerfester Porzellanfarbe runde nach den Umrissen zu abfallende Flächen. **(D. R. P. 36 305.)**

Die Herstellung von Zellenschmelz (Cloisonné) auf Porzellan ist ausschließlich Geschicklichkeitssache und kann von europäischen Arbeitern im Handbetrieb nie zu der Vollkommenheit gebracht werden, wie sie der japanische Arbeiter erreicht. Auch der Schmelzfluß, der die gebogenen, auf das Porzellan aufgekitteten feinen Metallfäden zusammenhält, ist seiner Zusammensetzung nach von großer Bedeutung, da er nicht fließen, sondern nur anhaften darf, weil eine flüssige Schmelze die Fäden verschieben würde. Dieser kittende Fluß muß aber auch schwer schmelzbar sein, denn er soll dem späteren Emaillierfeuer widerstehen und die Fäden festhalten, wenn die farbigen, mit Wasser angerührten Glasflüsse in den einzelnen Zellen eingeschmolzen werden. Die Füllung der Zellen erfolgt übrigens durch mehrmaliges Auftragen der Masse, die man jeweils einschmilzt, bis schließlich rundliche, die einzelnen Metallfäden überragende Erhebungen entstehen, die schließlich durch Abschleifen mit der Umgebung auf die gleiche Fläche gebracht werden. **(Sprechsaal 1885, 275.)**

Zur Majolika-Zellenmalerei auf Wandplatten benötigt man eine Paste für die Konturen, die plastisch sein soll, bei SK 05 steht und durch Aufspritzen in etwa 1 mm Stärke aufgetragen werden kann. Eine solche Konturmasse erhält man nach **Sprechsaal 1912, 237** aus einem fein gemahlenen Gemenge von 5 Tl. roher Plattenmasse und je 2 Tl. Biskuitscherben, Plattenglasur, Gummi arabicum und Wasserglas oder aus einer feinen Mischung von Plattenmasse, 30% Glasur und Glycerin mit Wasser, bis die nötige Konsistenz erzielt ist.

In **Metall u. Erz 1920, 89** beschreibt **E. Heinecke** eine eigenartige Dekorationstechnik, die ähnlich wie gewisse chinesische Verfahren auf gleichzeitiger Anwendung von Metall und Porzellan beruht.

Zur Erzeugung metallischer Verzierungen mit vertieften Zellen zur Aufnahme von Grubenschmelz versieht man einen leitend gemachten keramischen Körper unter Abdeckung der mit dem Schmelz zu verzierenden Stellen mit einem galvanischen Metallüberzug, überzieht dann, wenn er eine gewisse Dicke erreicht hat, auch die zuerst freigelassenen Stellen mit Metall, so daß diese beiden verschieden dicken Niederschläge zu einer Grube verwachsen. Man kann auch auf dem keramischen Körper die Umrisse der aufzubringenden Emaileinlagen galvanoplastisch niederschlagen und den ganzen Körper elektrolytisch mit Metall überziehen, wobei die zuerst niedergeschlagenen Umrisse nicht nur einwachsen, sondern fortschreitend an Stärke zunehmen, so daß auch in diesem Falle Gruben zur Aufnahme des Emails entstehen. **(D. R. P. 151 265.)**

Das alte chinesische Verfahren zur Verzierung von Hartporzellangegenständen, gekennzeichnet durch Ausfüllung von Durchbrechungen oder Aussparungen der Gegenstände mit gefärbten Glasur- oder Emailmassen unter Benutzung eines Flußmittels ist in **D. R. P. 153 215** noch einmal erschienen. Bei Ausführung des Verfahrens nach dem Glasieren des Porzellans bringt man auf die Begrenzungsränder der Durchbrechungen ein Flußmittel auf, durch das die Verbindung zwischen der nachträglich in die Aussparung eingebrachten Glasurmasse und dem Gegenstand selbst hergestellt wird.

Zur Herstellung scharf umgrenzter Schmelzfarbendekorationen auf Glas stellt man nach **D. R. P. 85 934** die Zeichnungsumrisse zunächst in Emailfarben her, brennt diese ein, füllt die umgrenzten Räume mit den aus Metalloxyden bestehenden Schmelzfarben und brennt abermals ein.

Zum Verzieren von Glasgegenständen nach Art des Cloisonné- bzw. Zellenschmelzverfahrens, wird der Gegenstand vor der Abkühlung in eine weißglühende Drehtrommel gebracht, um die in Fluß geratene Glasfüllung nicht abtropfen zu lassen und deren gleichmäßige Verteilung zu erzielen. Zur eigentlichen Abkühlung wird der Gegenstand dann in einem sorgfältig geschlossenen Ofen überführt und schließlich zur Vollendung mit einem eisernen Rad und Sand, dann mit einem Schleifstein überarbeitet, ferner mit Zinnasche poliert und gereinigt und schließlich in einer Muffel einer Feuerpolitur unterworfen, wodurch das Gerippe, das die Konturen der Zeichnung bildet, besser heraustritt. **(D. R. P. 288 062.)**

Zur Herstellung der verschiedenartigsten Verzierungen auf Glas überzieht man die Gegenstände nach **D. R. P. 22 718** mit einer leitenden Schicht, indem man z. B. eine Lösung von Platinchlorid oder Silbernitrat aufstreicht und einbrennt, verziert dann mit Emailmasse, brennt ein und überzieht elektrolytisch mit dem Metall. Der galvanische Überzug läßt natürlich das Email frei und befestigt es dadurch, daß er etwas über die Umrisse herausragt. Durch Vergolden, Färben, Polieren u. dgl. können die Metallflächen noch verschiedenartig weiterverändert werden.

Über ein Verfahren zur Vereinigung von Glasstücken besonders Glasplatten in galvanisch erzeugten Metallumrahmungen siehe **D. R. P. 175 386.**

Ein Verfahren der Herstellung von mit Glas vereinigten ornamentalen oder Ziergegenständen setzt man durchbrochene Metallgebilde oder Drahtgestelle in die Glasform ein, bläst die Glasmasse so, daß sie aus den Zwischenräumen durchquillt und schleift die hervorgequollenen rundlichen Glasstellen ganz oder teilweise ab oder verziert sie durch Ätzung. **(D. R. P. 30 326.)**

603. Marmor- und Reservageeffekte auf Glas. Eingebrannte Fremdkörper, Graduierungen.

Über Herstellung von marmoriertem Glas aus Milchglas, in das man farbige Glasstäbe eindrückt, oder aus Alabastergrundglas, dem man gegen das Ende der Schmelze farbige Scherben zusetzt, siehe **Sprechsaal 1912, 590.**

Die Herstellung des marmorierten Glases aus sogenannten Schuppen, die durch Zerkleinern von farblosem Glas mit aufgesetztem farbigen Flusse hergestellt werden, ist in **Sprechsaal 1890, 79** beschrieben.

S. a. die Methode zur Herstellung von marmorierten Gläsern durch Aufbringen farbiger Glasflußpulver oder leichtschmelzbarer farbiger Massen auf die noch an der Pfeife befindliche gewolperte Glasmasse nach **D. R. P. 66 196.**

Ein Verfahren zur Nachahmung der alten venezianischen Filigrangläser durch gemeinsame Verarbeitung von Weißglas mit Emailstreifen ist in **D. R. P. 27 094** beschrieben.

Über das Verzieren von Glas durch Überziehen der Gegenstände mit sirupöser Emailfarbe, Aufstreuen kleiner Perlen und Einbrennen der Masse siehe **D. R. P. 26 080.** Vgl. **D. R. P. 25 246** und **26 693.**

Zur Herstellung von Glasperlen mit einer eingebrannten Irisschicht betupft man das zur Herstellung der Perle durch Ausziehen vorbereitete Ende des Glasrohres unter Drehen und Erhitzen mit feinen bunten Glasstäbchen, bis durch längeres Erhitzen eine innige Vermischung und Verschmelzung der Glasfarbe mit dem Glasrohrende erzielt ist. **(D. R. P. 289 142.)**

Nach **D. R. P. 1582** erhält man durch Verschmelzen eines gewöhnlichen Glassatzes mit Glimmer ein Perlmutterglas. In dem Patent waren auch die bekannten Methoden des Verzierens von fertigem Glas mit Glimmerstaub geschützt. Vgl. **M. Raphael in Sprechsaal 1878, 92.**

Über Verzierung von Glas mit Glimmer siehe **Sprechsaal 1886, 721.**

Zur Glasverzierung werden die betreffenden Stellen nach **D. R. P. 66 213** zuerst mattiert und lackiert, dann bestreut man mit einer feinkörnigen Krystallmasse (cristal ciselé) und brennt im Muffelfeuer ein.

Über das Verschönern von Glaswaren während der Formung durch Einbringen kleiner mit verschiedenen Glasflüssen und Farbstoffen versetzter Kollodium- oder Schießbaumwollekügelchen durch einen Ansatz an der Pfeife in den glühenden Hohlkörper, woselbst sie verpuffen, siehe **D. R. P. 178 521.** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die genannten Stoffe durch andere feste oder flüssige Körper, die bei Glasschmelzhitze selbst schmelzen oder verdampfen und durch Anhaften eine Verschönerung des Gegenstandes herbeiführen. **(D. R. P. 178 522.)**

Zur Übertragung von Zeichnungen auf dunkle Gläser mit Hilfe durchlochter Pausen und Tampon eignet sich nach **Sprechsaal 1912, 175** ein Pulver, das man durch Mahlen eines Emails aus 2 Tl. Zinnoxyd, 1 Tl. Bleioxyd und 6 Tl. eines Flusses aus 100 Quarz, 300 Pottasche, 400 Borax und 150 Arsenik herstellt. Die Glasplatte wird, um ein Verwischen des feinen Pulvers zu vermeiden, mit einer dünnen Klebstofflösung überzogen, worauf man das leichtschmelzende Pulver zur Erzeugung der hellen Zeichnungen auf dunklem Grunde einbrennt.

Über Herstellung durchsichtiger Muster auf mattierten Glasflächen durch Bedecken der bezeichneten Stellen mit einem leichtflüssigen, farblosen Glassatze, der beim Schmelzen die darunter befindliche Mattierung wegnimmt, siehe **D. R. P. 21 540.**

Man kann zur Erzeugung durchsichtiger oder heller Muster auf mattierten Glasflächen auch in der Weise verfahren, daß man die Muster mit einer Farbe druckt, die, wie z. B. Kreide oder Magnesia, schwerer schmelzbar ist als Glasfarbe und den Gegenstand dann soweit als das Muster auf einem gefärbten oder matten Grunde erscheinen soll, mit einer Glasfarbe überzieht, die beim folgenden Einbrennen nur an den Stellen anschmilzt, an denen sie direkt auf dem Glase liegt, während sie von den anderen Orten nach dem Erkalten mit dem Untergrund abgekratzt werden kann. **(D. R. P. 23 914.)** S. a. **[596].**

Die Signierung von Laboratorium- oder Apothekerstandgläsern mit einem Emaillack oder besser noch mit einer aus Lithopon-Rotsiegel und Leinöl hergestellten Ölfarbe ist in **Techn. Rundsch. 1909, 214** beschrieben.

Über ein Verfahren des Aufdruckens und Einbrennens von Namen, Zeichnungen oder Schriftzeichen auf Glaszylinder siehe **J. B. Miller, Dingl. Journ. 243, 335.**

Zur Auffrischung der Gradeinteilung auf glatten Thermometern genügt es, die Vorderseite mit einem Schwarzlack zu überstreichen, den man dann sofort mit einem Tuch von der Oberfläche abwischt, so daß nur die Striche der vertieft geätzten Gradeinteilung schwarz bleiben. Wenn jedoch die Seite des Thermometers, die die Gradeinteilung tägt, mattiert ist, muß man nach **Techn. Rundsch. 1909, 89** anders verfahren: Man überzieht die ganze Vorderseite mit Gelatinelösung, läßt trocknen, trägt den Schwarzlack auf, wischt ihn von der Oberfläche sofort wieder ab und wiederholt diesen Lackauftrag noch einmal, um ebenfalls sofort wieder abzuwischen. Dann läßt man einige Tage trocknen, bedeckt das Thermometer mit einigen Schichten feuchten Fließpapieres, wodurch die Gelatineschicht aufquillt und sich leicht von dem Mattglase abheben läßt, das nunmehr rein erscheint, während die Gradeinteilung die sauber glänzenden schwarzen Striche zeigt, vorausgesetzt, daß beim Abwischen des Lackes dieser nicht aus den Vertiefungen herausgewischt wurde.

Zur Herstellung von eingebrannten Bezeichnungen, z. B. Graduierungen auf Glasgegenständen überwalzt man die Glasfläche und die in üblicher Weise mit einer Schmelzfarbe aufgebrachten und eingebrannten Bezeichnungen mit Öl, überstäubt mit einem durchsichtigen Glasfluß, erhitzt bis zur Verdampfungstemperatur des Öles und bringt schließlich den Glasfluß zum Fritten und Schmelzen. Es vereinigen sich somit Graduierung und Fluß feuerfest, so daß die Teilungen flach auf dem Gegenstand aufliegen und durch den Schmelzflußüberzug geschützt werden. So graduierte Glasteile, z. B. Pravazspritzen, die nach dem Gebrauch sterilisiert werden müssen, kann man auskochen, ohne daß sich die Teilstriche verwischen und ohne daß diese sich, wie es bei den üblichen tiefliegenden Graduierungen der Fall ist, mit Fremdkörpern füllen. **(D. R. P. 295 552.)**

604. Marmor- und Reservageeffekte auf Keramiken. Eingebrannte Fremdkörper, Stempel.

Von den gewöhnlichen Porzellanglasuren unterscheiden sich die zur Hervorbringung gefärbter, marmorierter und jaspisartiger Untergründe benützten ausgelaufenen Glasuren, die aus den färbenden Oxyden und stark boraxhaltigen Mischungen erzeugt werden, in denen der Tonerdegehalt bis auf 7% herabgemindert wurde. Man überzieht die Stücke gleichmäßig mit einer Schicht gefärbter Glasur, bringt auf diese eine anders gefärbte, leichtschmelzende, marmor- oder jaspisartig färbende Masse auf und überzieht das Ganze mit nicht gefärbter Glasur, wodurch die Übergänge der Farben hergestellt und die Wirkungen erhöht werden. Andere Abänderungen beschreiben **Ch. Lauth** und **G. Dutailly** in Ergänzung früherer Arbeiten von **Seger** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 579.**

Zur Herstellung marmorierter Steingutwaren wird das rohgebrannte poröse Geschirr **(nach Kalk, Sand u. Zement 1910, 22)** zunächst mit einer dünnen Tragantlösung oder einer Leinsamenabkochung überzogen, dann bringt man die mit Wasser angeriebenen, mit einigen Tropfen frischer Ochsengalle versetzten Unterglasurfarben auf, taucht nochmals in die Gummilösung,

verglüht bei schwacher Rotglut in Muffeln und glasiert. Die Galle bewirkt das marmoräderige Verlaufen der aufgespritzten Farben.

Zur Marmorierung von Porzellan wird der Scherben nach **D. R. P. 159 820** zunächst mit Dextrin- oder Gummilösung grundiert, worauf man den trockenen Grund mit einer Mischung von Terpentinöl und Balsam überstreicht, die fette Unterglasurfarbe auftupft und diese Tupfen mittels Preßluft auseinanderbläst.

Zur Herstellung von buntfarbigen marmorierten Emailverzierungen auf unglasierten, gebrannten keramischen Gegenständen, besonders auf gewöhnlichen Blumentöpfen, taucht man sie zunächst in ein Salmiakbad, versieht sie dann noch feucht mit Emailglasur, trocknet schließlich und brennt noch einmal. **(D. R. P. 190 433.)**

Um in farbigem Dekor auf keramischen Waren weiße oder farbfreie Stellen zu erhalten, bedient man sich nach **Sprechsaal 1912, 636** einer schwarzen, lackartigen Reservage, die beispielsweise durch Verschmelzen von 100 g gelbem Wachs, 150 g Terpentinöl und 75 g Buchdruckerschwarz gewonnen wird. Diese Reservage, die ev., um sie besser sichtbar zu machen, mittels einiger Körnchen eines öllöslichen Teerfarbstoffes gefärbt wird, trägt man in Form des gewünschten Musters auf die vom Staub befreite Oberfläche auf, läßt sehr gut trocknen und überzieht schließlich das ganze Stück mit dem Lösungsdekor, der nach dem Brennen von den reservierten Stellen leicht entfernt werden kann.

Zur Herstellung einer Absprengmasse, die auf verglühten Steingutscherben aufschabloniert, ohne nochmaliges Verglühen von selbst mit der darauf gespritzten Unterglasurfarbe abspringt und so das Muster weiß auf farbigem Grunde erscheinen läßt, vermischt man nach **Sprechsaal 1912, 109** 40 Tl. Mehl, 35 Tl. Kaolin und 25 Tl. Spiritus, schabloniert diese Masse auf, spritzt die mit etwas Dextrin vermischte Unterglasurfarbe nach, läßt bis zum Trocknen einige Stunden liegen und bläst Preßluft auf die Masse, die auf diese Weise Risse bekommt und leicht abgehoben werden kann. Je nach der Härte des Glühscherbens verwendet man weniger Mehl und mehr Kaolin, bzw. für einen harten Scherben umgekehrt. Eine Masse aus Terpentinöl, Wachs und Talg soll dieselben Dienste tun.

Zur Herstellung sandsteinähnlicher Tonziegel übersiebt man sie noch feucht mit evtl. gefärbtem, pulverförmigem Glase, das, im Brande schmelzend, wegen der entweichenden Feuchtigkeit keinen zusammenhängenden Überzug, sondern nur einzelne schillernde Tröpfchen zu bilden vermag. **(D. R. P. 202 624.)**

Zur Herstellung glasierter oder engobierter Ziegel mit Kupfer- oder Bronzeeffekt spritzt, siebt oder stäubt man beim Erhitzen dunkel werdende Stoffe auf die frisch glasierten oder engobierten Ziegel und brennt, wobei jene Stoffe während des Brandes das Zusammenkleben der glasierten Steine verhüten, jedoch die Garbrandtemperatur nicht erreichen, so daß sie später allmählich abfallen. **(D. R. P. 233 797.)**

Um keramische Gegenstände mit oder ohne Glasur (Blumentöpfe, Vasen oder Bauterrakotten) zu verzieren, walzt man die aus Glas- oder Porzellanstückchen oder auch -perlen bestehenden Teile in den lederharten, sonst fertigen Scherben ohne Anwendung von Bindemitteln ein, brennt den Scherben bei einer die eingedrückten Verzierungen nicht erweichenden Temperatur und erhält so Zierstücke, deren Einlagen durch die beim Schwinden sich zusammenziehende Masse festgehalten werden und jeder Art äußerer Einflüsse widerstehen. **(D. R. P. 292 481.)**

Ein Verfahren, um Blumentöpfen das Aussehen von ausgehöhlten Baumstümpfen zu geben, ist in **D. R. P. 323 948** beschrieben.

Zur Herstellung von Perlmosaik mit gelochten Perlen führt man das Mosaik zunächst als Perlstickerei aus, klebt diese mit Kitt oder Email auf die zu verzierenden Gegenstände auf und sengt in ersterem Fall nach Erhärtung des Kittes das Gewebe und die Stickereifäden weg bzw. schmilzt bei Anwendung von Email die Perlen auf, wobei die organischen Stoffe von selbst wegbrennen. **(D. R. P. 31 574.)**

Zum Einbrennen von Stempeln auf Porzellanstöpseln für Selter- oder Bierflaschen vermischt man nach **Sprechsaal 1912, 143** einen Fluß aus 50 Tl. Mennige, 33 Tl. krystallisiertem Borax und 16,7 Tl. Quarz mit dem gewünschten Muffelfarbkörper, mahlt die Fritten naß und vermischt das Farbpulver mit einem Gemisch aus Terpentin- und Dicköl zu einem Brei, den man wie üblich mit Hilfe von Kautschukstempeln aufträgt. Das Einbrennen der Farbe erfolgt bei schwacher Rotglut (SK 014—012).

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 619** taucht man den mit einer Marke zu versehenden Porzellangegenstand nach seiner Reinigung in kochender verdünnter Salpetersäure 1:1 in eine 5proz. Gelatinelösung und läßt trocknen. Die Marke wird mittels eines Kautschukstempels aufgebracht, dessen Stempelkissen eine 12—15proz. Platinchloridlösung enthält. Dann brennt man ein und poliert. Man kann den gereinigten Gegenstand auch mit einem Kautschukstempel stempeln, dessen Stempelkissen einen dicken Leinölfirnis enthält, worauf man eine trockene keramische Farbe aufstäubt und nach Entfernung des Farbüberschusses einbrennt.

Zur Dekoration von keramischen Waren mit Unterglasurfarben setzt man dem mittels Gummistempels zu übertragenden Farbgemenge nach **Sprechsaal 1912, 300** nicht Glycerin allein zu, da dieses das Haften der Farbe nicht genügend bewirkt, sondern man verwendet entweder ein Gemenge von Glycerin mit Dextrin und Sirup oder mit Gummi arabicum oder man nimmt noch besser einen Druckfirnis, den man beispielsweise aus 4 l Leinöl, 1 l Rüböl, ¼ l Holzteer, 50 g Mennige und 60 g Kolophonium selbst herstellen kann.

Durch Kombination des Stempelverfahrens mit der Spritzmethode kann man auf keramischen Gegenständen auch besondere Farbwirkungen erzielen dadurch, daß man die Zeichnung mittels des Spritzapparates mit keramischen Farben gleichmäßig überstäubt, so daß saubere, scharfe Konturen entstehen, was besonders für die Massenfabrikation von Bedeutung ist. Man verfährt in der Weise, daß man den von den Steindruckern für Andrucke gebrauchten Firnis mit Lampenruß zu einem steifen Brei auswalzt, aufstempelt und die klebrigen Stellen mit dem äußerst feingemahlenen und staubtrockenen Farbpulver überstäubt. **(R. Seidel, Sprechsaal 52, 95.)**

Zum Bemalen von Porzellangegenständen mit einbrennbaren Farben überstreicht man die glasierte Ware mit Terpentinöl und schreibt oder zeichnet mit Stiften, die man aus der betreffenden Metall- bezw. keramischen Farbe 2 Tl. Stearinöl und 6 Tl. Stearin oder Paraffin und Glycerin usw. herstellt **(D. R. P. 12 662).**

605. Glasmosaik (-ersatz), Freskoimitation.

Über Herstellung von Mosaikbildern siehe **D. R. P. 133 266.** Vgl. auch **H. Fischer, Ziv.-Ing. 1887, 276.**

Über Glasmalerei und Glasmosaik siehe **Sprechsaal 1909, 83.** Vgl. **[689].**

Während früher bei Zusammensetzung der Würfel für die Glasmosaik die Stückchen auf der zu dekorierenden Wand in den frischen Mörtel gedrückt wurden, werden jetzt auf der verkehrten Zeichnung mittels einer Leimmischung die Glaspasten befestigt. Das fertig gesetzte Bild wird auf der papierfreien Seite mit einer Mörtelzementmasse überzogen und mit dieser an die Wandfläche gedrückt. Das nach außen gekehrte Papier wird dann mit Wasser abgelöst. **(F. Hansen, N. Erf. u. Erf. 42, 344.)**

Zur Herstellung von Glasmosaikersatz wird die Glasplatte nach **D. R. P. 77 729** mit einer Lösung von Wasserglas, Gelatine oder Gummi bestrichen, worauf man Glasschmelzperlen aufstreut und die Zwischenräume zwischen den Perlen mit Metallstaub ausfüllt. Von vorn gesehen erhält man den Eindruck einer mit Metalladern durchzogenen Glasmosaik.

Nach **D. R. P. 188 302** verwendet man zur Herstellung von imitierten Frescomalereien und farbigen, wetterfesten Bauornamenten, Zementkörper und Glasstückchen, die man in die Masse einbettet. Nach **Zusatz D. R. P. 242 828** geht man von einem Zementgemenge aus, das flußmittelartige Zuschläge erhält (Feldspat, Granit, Basalt, Glaskorn), worauf man auf der abgebundenen Masse, in die nun keine Glasstückchen mehr eingelegt werden, mit keramischen und Glasfarben malt und die Stücke in mittlerer Hitze einbrennt. Es bildet sich eine versinterte, in den Farbtönen weich wirkende, nicht glitzernde, gemalte Oberfläche. Nach dem weiteren **Zusatz 243 408** nimmt man, um auch dünne Verkleidungsplatten herstellen zu können, statt des Zementes die schnell abbindenden, feuerbeständigen und bildsamen Massen, die man aus Kalk oder Magnesia mit Wasserglas erhält. Das Wasserglas wirkt durch seinen Alkaligehalt günstig auf die Farbe und verleiht ihr einen emailartigen Glanz.

Eine Glasmosaikscheibe, die ebensowohl in auffallendem, wie auch im durchscheinenden Lichte Farbenwirkungen ergibt, wird nach **D. R. P. 193 370** dadurch erhalten, daß man zwischen zwei gleichmäßig durchsichtige Glasschichten ein feines, durchscheinendes Metallhäutchen einlegt und einschmilzt. Im auffallenden Lichte erscheint die Platte goldgetönt, im durchfallenden Lichte nach Art der mit Schwarzlot getönten Gläser.

Die Herstellung von glas-mosaikartigen Bildern mit Lichtkopien ist in **D. R. P. 334 605** beschrieben.

Zur Anfertigung einer Metallfassung für Mosaik und Kunstverglasung befestigt man die Glasstücke auf einer elektrisch leitenden oder leitend gemachten Fläche in der richtigen Lage, macht die Fugen zwischen den Glasstücken am Boden und an den Wandungen elektrisch leitend, überzieht die Stellen dann galvanisch mit Metall und füllt schließlich die Fugenöffnungen durch Bindemittel oder Lötung aus. **(D. R. P. 246 044.)** Das Verfahren ist in **Elektrochem. Zeitschr. 22, 63** näher beschrieben. Um die Einzelteile der Kunstverglasung zu einem wetterfesten Ganzen zu verbinden, überzieht man sie mit Kupfer oder Silber und füllt die Fugen mit Mischungen aus, die beim Erhitzen schmelzen, die damit bedeckten Berührungsplatten der Glasstücke verkitten und erstarrt einen Elektrizitätsleiter bilden. Man schmilzt z. B. ein Gemenge von 10 Tl. eines Borates, je 10 Tl. Kreide und Wasserglas, 30 Tl. eines Metalloxydes und 40 Tl. Edelmetallpulver auf das Glas auf und versieht dann auf galvanischem Wege mit einem Metallüberzug.

Zur Herstellung biegsamer Mosaikplatten klebt man nach **D. R. P. 267 851** mit durchsichtigem Firnis eine Glasplatte auf gemalte Leinwand, zerschneidet jene nach dem Trocknen in kleine Stücke und überzieht die Rückseite der Leinwand mit einem biegsamen Schutzkitt.

Zur Herstellung von Knöpfen oder Schmuckgegenständen aus Glasmosaiken belegt man die Vertiefung eines Preßglaskörpers mit durch Ausziehen eines Bündels farbiger Glasstäbe und folgendes Zerschneiden erhaltenen gemusterten Glasplättchen und brennt diese mit dem Schleifschlamm als Bindemittel in der Muffel ein. Man füllt dann die Lücken zwischen den Plättchen mit weißen oder farbigen Pulvermischungen, z. B. aus 10 Tl. Mennige, 10 Tl. Kiessand, 0,5 Tl. Borax und einer Spur Kobaltoxyd und brennt auch diese Masse ein. **(D. R. P. 9125.)**

Zum Polieren von Mosaikarbeiten soll man nach **Techn. Rundsch. 1909, 713** nicht Öl allein, sondern ein Gemenge von 250 g feingemahlenem Gips mit einer Lösung von 1 kg gebleichtem

oder je nach dem vorherrschenden Farbton auch orangefarbenem oder mit Anilinschwarz gefärbtem Gummilack verwenden. Man reibt mit einem mit Spiritus befeuchteten Ballen, auf den man zuweilen etwas Olivenöl tropft, bis eine gleichmäßig glatte Fläche resultiert.

606. Glas-(Porzellan-)malerei.

Hermann, F., Die Glas-, Porzellan- und Emailmalerei. Wien und Leipzig 1917. — Stahl, C. J., Glaserkunst, Glasmalerei und moderne Kunstverglasung. Ein Hand- und Nachschlagebuch. Wien und Leipzig 1912. — Strehle, K., (E. Tscheuschner), Handbuch der Porzellan- und Glasmalerei. Weimar 1883. — Stahl, C. J., Dekorative Glasmalerei. Wien und Leipzig 1915. — Jännicke, Handbuch der Glasmalerei. Stuttgart 1890. — Didmann, Die Glasmalerei. Köln 1893. — Ulke, Katechismus der Porzellan- und Glasmalerei. Leipzig 1894; und viele andere Spezialwerke.

Über alle Fragen der Porzellanmalerei orientiert das im Sprechsaal-Verlag, Koburg, erschienene Buch „Die keramische Malerei". Vgl. die kurze Abhandlung in Techn. Mitt. f. Mal. 28, 171.

Ursprünglich wurden die Glasgemälde der Kirchenfenster nach dem Prinzip der musivischen Glasmalerei aus einzelnen zugeschnittenen gefärbten Gläsern angefertigt, die durch eine Bleieinfassung gehalten waren. Später bemalte man ganze Scheiben (Kathedralglastafeln) mit Metalloxyd-Flußmittelpasten, die dann eingebrannt wurden. Die Kunst geriet im Mittelalter in Verfall und war im 17. Jahrhundert dem Untergange nahe, bis der Bayer **Michael Sigmund Frank** zu Beginn des 19. Jahrhunderts die Methoden der Glasmalerei wieder entdeckte und in Farbe und Farbenwirkung so Bedeutendes schuf, daß er als Wiedererneuerer der Kunst bezeichnet werden muß.

Die Farben für Glasmalerei sind im allgemeinen dieselben wie für die Ölmalerei, man kann also Mineralfarben äußerst fein in Öl anreiben und lasierend auftragen, oder man kauft zweckmäßiger fertige Tubenfarben, die man dann mit Terpentin-, Lein-, Nelken- oder Mohnöl verdünnt. Völlig lichtechte Farben sind für diesen Zweck nur folgende: Gelb: Terra di Siena, Ultramaringelb und Gummigutt*); Grün: Grünspan, Grünerde, grüner Zinnober und Grünlack*); Blau: Ultramarin- und Pariserblau; Rot: Krapp, Carmin, Cochenille*); Braun: Umbra, Vandykbraun, gebrannte Terra di Siena, Asphalt und Casslerbraun. Doch ist hervorzuheben, daß die mit einem *) versehenen Farbstoffe nicht absolut unveränderlich im Lichte sind, sie werden jedoch so wenig ausgebleicht, daß sie wohl noch als lichtecht bezeichnet werden können. (Techn. Rundsch. 1906, 660.)

Die außerordentliche Schönheit alter Glasmalereien rührt durchaus nicht von anderen Farben oder Farbmischungen her, als wir sie heute haben und deren Zusammensetzung im Laufe der Jahrhunderte in Verlust geraten ist, sondern der leuchtende Ton der Kirchenfenster wird nach **Th. Gaffield** im Laufe der Zeit allmählich dadurch hervorgebracht, daß die direkten Sonnenstrahlen die Farbtöne des Glases allmählich verändern, wobei Purpurtöne sich langsam, aber stetig entwickeln, andere Farben an Tiefe gewinnen und, was das wesentliche ist, die störenden Gelbtöne sich nur in den ersten Jahren bilden und an Stärke nicht mehr zunehmen. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 476.)**

Die lohnendste Verwertung der Nebenprodukte (Cer und Neodym) bei der Verarbeitung von Monazitsand auf Thorium finden diese Stoffe in Oxyd- bzw. Peroxydform für Glasmalerei als Unterglasurfarben, besonders geeignet für helle, sehr rosige Hautfarben, die für das erste Anlegen aller nackten Hautteile bestimmt sind. Man übertönt dann diese mit Neodymoxyd unter Zusatz von etwas Neodymphosphat erzeugten getönten Flächen bei der zweiten und dritten Brennung mit Ceriumperoxyd und anderen Farben. **(v. Oefele, Pharm. Zentrh. 61, 129.)**

Von bedeutendem Einfluß auf die Beständigkeit der Farben ist das Glasmaterial, wobei man zwischen weichen, also alkalireichen Gläsern, die unter dem Feuchtigkeitseinfluß leiden, und zwischen den harten Gläsern, in die sich die Schmelzfarben nur schwer einbrennen lassen, je nach den örtlichen Verhältnissen wählen muß. Glasmalereien für italienischen Kirchen müssen daher auf anderen Glasen ausgeführt werden als Kirchenfenster in nordischen Gegenden. **(R. Weber, Sprechsaal 1890, 910.)**

Zur Herstellung des im Mittelalter vielfach für Kirchenfenster verwendeten dicken, rauhen Kathedralglases überstreicht man gefärbte oder farbig überfangene, geblasene oder gegossene Glastafeln nach **D. R. P. 22 306** mit einem breiigen Gemisch gleicher Teile Basalt, Pottasche, Salpeter und calciniertem Borax, trocknet und glüht bei einer Temperatur, die genügt, um die aufgetragene Mischung zu schmelzen und die Glastafeln zugleich zu erweichen, dann wird in bekannter Weise abgekühlt.

Zur Herstellung von Glasmalereien überstreicht man den Gegenstand nach D. R. P. 30 075 zunächst mit Wasserglaslösung und malt die einzelnen Muster mit einer mit Essigsäure, Zucker und Farben versetzten Gelatinelösung. Der Zusatz von Essigsäure und Zucker bewirkt eine größere Geschmeidigkeit der Gelatine. Nach dem Trocknen überzieht man die Farbschichten mit Kollodium, dem man durch Zusatz von Ricinusöl größere Elastizität verleiht.

Die Verwendung des Wasserglases in der Glasmalerei zur Herstellung milchweißer Farben (Kaliwasserglas und schwefelsaurer Barit) in der Kälte oder emaillierter gefärbter Gläser durch Erhitzen der mit Wasserglasfarben bemalten Gläser ist in einem Referat in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 98 beschrieben.

Zur Herstellung von Glasgegenständen mit innerhalb der Wandung eingeschmolzenen Glasmalereien durch Überziehen eines bei gewöhnlicher Temperatur mit Glasmalerei versehenen und dann vorgewärmten Glasgegenstandes mit einer Schicht geschmolzenen Glases setzt man den oxydischen Malkörpern nicht Flüsse, sondern schwerer schmelzende, gepulverte Gläser zu und erzielt so vollständig einwandfreies Einbrennen der Farbe in das Glas, da die Schmelztemperaturen der zusammenschmelzenden Gläser wie auch des zwischenliegenden verglasbaren Farbgemisches annähernd gleich sind. **(D. R. P. 286 770.)**

Zur photographischen Nachbildung echter Glasmalereien durch Einstäuben einer mit einer Firnisschicht überzogenen, belichteten Chromatkolloidschicht überzieht man die Glasunterlage unmittelbar mit der schmelzfarbebehaltigen Chromatkolloidschicht und belichtet sofort nach dem Trocknen unter einem entsprechenden Bilde. Die belichtete Schicht wird sodann mit einer Fettfarbe, die Schmelzfarbe enthält, in dünner Schicht eingewalzt, worauf man entwickelt. Nach dem Entwickeln wird die Bildschicht mit einer trockenen Schmelzfarbe gleicher Tönung wie die Fettfarbe eingestäubt. Die nach dem Entwickeln des Bildes aufgestäubte trockene Schmelzfarbe bleibt an den Stellen, wo sich die Fettfarbe befindet, haften, während sie von den anderen wieder abfällt. Die Fettfarbe dient demnach ebensowohl selbst zum Decken, als auch als Mittel zur Aufnahme weiterer Deckmittel. Wenn eine besonders tiefe Deckung erforderlich ist, wiederholt man das Einstäuben mit der Schmelzfarbe und brennt das Bild sodann im Ofen ein. **(D. R. P. 267 247.)**

607. Kaltverzierung: Blattmetall (-pulver), Fischsilber (Eglomisé), Porzellan lackieren.

Zur Ausführung der Eglomisétechnik, der Hintermalung bzw. Hinterlegung von Krystallglas mit Farb- oder Metallstoffen, durch Buntdruck oder Abziehbilder für kleinere Glassachen oder durch Handmalerei mittels leichtschmelzender Glasemailfarben, überzieht man die Platten mit einem schwarzen, zugleich als Hintergrund dienenden Schutzlack, der aus einer Lösung von 88 Tl. Asphalt und 12 Tl. Sandarak in 26 Tl. Alkohol besteht, und verarbeitet als farblosen Lack eine evtl. mit feinen Erdfarben gemischten Lack aus 65 Tl. Kolophonium, 25 Tl. in Sprit geschmolzener Gelatine und 30 Tl. Alkohol. **(O. Parkert, Glasind. 1918, 153.)**

Die Herstellung von Perlmutterglasbildern und farbenschillernden Schattenbildern hinter Glas beschreibt **O. Felix** in **Glasind. 1919, 249.**

Zum Färben von Glasartikeln (Hohlglasperlen, Glasfrüchte) verwendet man nach **D. R. P. 165 410** feingemahlenes Aluminium mit gekochter Gelatine als Bindemittel unter Zusatz von Teerfarbstoffen als Nuanciermittel.

Zur Verzierung von Hohlglasgegenständen (Vasen, Christbaumschmuck) verteilt man im Innern des Gegenstandes nach **D. R. P. 142 229** gepulverten Siegellack, evtl. unter Zusatz von Farb- oder Metallpulvern, den man durch Erwärmen und Schwenken anschmilzt.

Die Verzierung von gläsernen oder hölzernen Füllungen mit Zinn oder zinnplattierten, farbig lackierten Bleifolien ist im **Schweiz. Gew.-Bl. 1852, Nr. 11** beschrieben.

Zum Versilbern der gläsernen Kugeln für Christbaumschmuck u. dgl. verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1912, 252** Suspensionen von Bronze in dünnen Spiritus- oder Zaponlacken oder in Bindemitteln, die man durch Lösen beispielsweise von 10 Tl. Dammar und 6 Tl. hellen Kolophonium in einer Mischung von 6 Tl. Leinölfirnis und 58 Tl. Lackbenzin erhält. Andere Vorschriften finden sich im Original; eine besonders billige, allerdings matte und wenig haltbare Komposition, die sich für diesen Zweck eignet, stellt man durch Anreiben von 25—30 Tl. Aluminiumpulver mit 75—70 Tl. 22—24gräd. Kaliwasserglas her. Dieser Überzug hat außerdem den Nachteil, nur langsam zu trocknen.

Zur Herstellung der Glasbuchstaben mit unterlegter Metallfolie verfährt man wie folgt: Die Buchstaben werden in Glas ausgeschnitten und unterseitig mit Eiweiß als Bindemittel mit Gold- oder Silberfolien belegt. Dieser so mit einer Metallunterlage versehene Glasbuchstabe wird nun mittels eines Firnisses, bestehend aus Schellack und venezianischem dicken Terpentin, gelöst in Weingeist, auf eine andere Glasplatte aufgekittet. **(Elsners chem.-techn. Mitt. 1856/57, S. 47.)**

Zur Erzeugung dauerhafter Goldschrift auf Glas bestreicht man es mit 33grädigem Wasserglas, legt Blattgold auf, drückt es mittels Baumwollballens an, erwärmt die Platte auf 30—37°, führt die Zeichnung aus und radiert das überstehende Gold weg, ehe die Wasserglaslösung gänzlich trocken geworden ist. Die so hergestellte Vergoldung ist sehr dauerhaft. Nach dem Trocknen der Gelatinelösung poliert man das Gold vorsichtig mit Seidensamt. Die Versilberung der Glasgegenstände wird auf dieselbe Art und Weise bewerkstelligt. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1861, Nr. 1.)**

Die Glasvergoldung mit Blattgold zur Herstellung von Glasschildern beschreibt **L. W. Möser** in **Dingl. Journ. 216, 189.**

Die mechanische Herstellung von Goldlinien auf Glas nach dem Abziehverfahren ist in **Techn. Rundsch. 1905, 609** beschrieben.

Zur Herstellung intarsiaähnlicher, feinliniger Ornamente überzieht man das Glas nach **D. R. P. 22 248** mit Lack, ritzt das Ornament mit einem Stift ein, überzieht die Zeichnung mit dünner Leimlösung und belegt mit Blattmetall. Nach dem Trocknen streicht man zuerst mit einer Spiritus-Schellacklösung und dann zu weiterem Schutze mit Lack oder Ölfarbe an.

Zum Vergolden tief gravierter Glasmuster mit Blattgold bedient man sich nach **Sprechsaal 1912, 726** des Dicköles oder eines Dammarlackes, die man aufstreicht, teilweise eintrocknen läßt, dann das Blattgold mit einem Wattebausch aufdrückt und langsam aber scharf trocknet. Eine so aufgebrachte Goldschicht wird durch einen Überzug mit Spiritus- oder Dammarlack geschützt. Besser ist es natürlich nicht mit Blattgold, sondern mit Poliergold zu vergolden oder die auf einem dieser Wege hergestellte Goldschicht einzubrennen. In letzterem Falle muß die eingebrannte gelblich matte Goldoberfläche durch Behandlung mit Achat, Blutstein oder Zinnasche zur Erzielung rein goldenen Glanzes poliert werden.

Die Verzierung von Gläsern oder Glashohlkörpern mit Fischsilber **Bd. III [179]** erfolgt ganz allgemein durch Anwendung seiner Suspension in einem Klebmittel, wobei die Mengenverhältnisse so zu wählen sind, daß ein auf das Glas gebrachter Tropfen des Gemenges einen sattweißen Ton zeigt.

Zur Verhütung von Blasenbildung bei der Innenverzierung von Hohlglasperlen mit Fischsilber werden die sorgfältig gereinigten Perlen mit der Silberschicht, der als Bindemittel ein glasklarer Leim beigegeben wurde, überzogen, und dann einige Zeit stehen gelassen. Geht das Trocknen der Perlen zu langsam vor sich, so werden sie in ein Gefäß mit reinem Alkohol gebracht und mehrmals darin ausgeschwenkt. Keinesfalls darf das Bindemittel mit einem flüchtigen Lösungsmittel angerührt werden. Will man hingegen künstliche Unebenheiten des Fischsilberbezuges hervorbringen, um den Perlen ein originelles Aussehen zu geben, so schwenkt man die Perlen in der bekannten Weise mit der Fischsilberlösung aus, läßt sie kurze Zeit stehen und bringt sie hierauf in einem Tonsieb in ein Beizbad aus 60 Tl. 40proz. Formaldehyd und 7 Tl. reinem Alkohol. Die Silberschicht beginnt zu schrumpfen und es bilden sich zahlreiche kleine Unebenheiten. **(O. Parkert, Sprechsaal 1917, 302.)** Zur Erzeugung irisierender Schichten setzt man der fertigen Essenz eine mit Methylviolett oder Fuchsin gefärbte Gelatinelösung zu. Um Glanz und Widerstandsfähigkeit der Masse zu erhöhen, kann man das trockene Fischschuppenpulver mit einer Zapon- oder Harzlacklösung anrühren und damit die vorher erwärmten Glaswaren bestreichen. — Statt des Fischsilbers eignet sich auch das aus Glimmerpulver gewonnene „Perlmuttin“ **[514]**, das sehr dünn aufgetragen werden kann, und mit dem man bei Vermischung mit chromsauren Salzen metallische Farbeneffekte erzielt. **(O. Parkert, Sprechsaal 47, 423.)**

Zur Erzeugung von Fischsilberüberzügen auf Glasperlen bringt man diese in mit Sodalauge gut gereinigtem Zustande in ein in einer schrägliegenden Kelchtrommel befindliches Bad aus Fischsilber, Kopallacklösung, Mastix und Aceton, worauf man, wenn die Silberflüssigkeit sich in den Glasperlen gleichmäßig verteilt hat, den Kelchbehälter öffnet, die Rotationsgeschwindigkeit vergrößert und durch eine untergestellte Gasflamme das Lösungsmittel rasch zum Verdunsten bringt. An der Außenfläche der Perlen angesetztes Silber wird durch nachträgliches Scheuern im Schlauchsack entfernt. **(O. Parkert, Sprechsaal 52, 191.)**

Zum Färben von Porzellan bedient man sich nach **D. R. P. 51 330** der Aquarellfarben, die man mit einer wässerigen Lösung von Bleiacetat, Kalisilicat, Borax und Glycerin anreibt. Taucht man nun die bemalten Gegenstände 10 Minuten in eine Mischung von Borax, Salzsäure, Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure und spült dann mit klarem Wasser, so erscheinen die Farben verglast und sehen ähnlich aus, wie wenn man sie eingebrannt hätte.

Um Porzellangegenständen durch Bemalen und Lackieren das Aussehen farbig eingebrannten Porzellanes zu geben, überzieht man den Gegenstand nach **D. R. P. 95 886** zunächst mit einer dünnen Schicht einer Wassergrundfarbe, die 15% Leim und 5% Glycerin enthält, worauf man mit gewöhnlicher Malerfarbe weiter malt oder färbt, um sodann mit einem einfachen oder doppelten Grundlacküberzug, einer Wachsschicht und schließlich einem Überzug von Mattlack zu überdecken. Diese statt der Glasur einfach mit gefärbten Lackfirnissen bestrichenen Tonwaren waren schon auf der Münchener Ausstellung des Jahres 1854 ausgestellt und erregten damals trotz der geringen Haltbarkeit dieser Schichten ihrer Schönheit wegen großes Aufsehen; doch wurde schon von **R. Wagner** zu gleicher Zeit auf die Unzweckmäßigkeit dieser Anstriche hingewiesen und die Verwendung eines mit Körperfarben gefärbten Wasserglasanstriches empfohlen.

Zum Lackieren von Kachelöfen, an deren Kacheln die Glasur abgesprungen ist, überstreicht man die schadhaften Stellen nach **Techn. Rundsch. 1907, 137** zuerst mit einer Mischung von Leinölfirnis, Terpentinöl und etwas Sikkativ und überdeckt diesen ersten mageren Aufstrich nach dem Trocknen unter leichter Anheizung des Ofens mit einem Lackanstrich, den man wiederholt, bis die nötige Glätte erzielt ist.

Nach **D. R. P. 22 313** kann man auf unglasierten Tonwaren mit Tinte dann schreiben, wenn man jene mit Molke tränkt, die man durch Ausfällung abgerahmter Milch mit etwas Säure erhält.

608. Sonstige Lack-, Farb- usw. -verzierungen.

Einen gegen Chemikalien widerstandsfähigen Glasfirnis erhält man aus dem Gemenge einer Lösung von 30 g weißem Ceresin in 100 g Schwefelkohlenstoff und von 15 g reinem, nicht vulkanisiertem Kautschuk ebenfalls in 100 g Schwefelkohlenstoff. Der Firnis, der dünnflüssiger sein soll als Glycerin, erhärtet schnell und hinterläßt den widerstandsfähigen Überzug. **(Sprechsaal 48, 334.)**

Um Glas- oder keramische oder andere nichtmetallische Oberflächen für das Aufbringen von Lacküberzügen geeignet zu machen, behandelt man die Gegenstände im Sinne des **D. R. P.**

317 656 mit Flußsäure bzw. anderen punktweise angreifenden Agenzien, so daß sich Poren bilden, in denen sich die Lackschicht verankert. **(D. R. P. 319 744.)**

Um mehrfarbige Aufschriften oder Verzierungen auf Glas anzubringen bereitet man aus 80 Tl. Vergolderleim und 20 Tl. doppeltchromsaurem Kali eine nicht zu dicke Lösung und übergießt damit im Dunkeln (bei rotem Licht) das Glas, worauf man es an einem staubfreien Ort trocknen läßt. Nun legt man sog. negative Schriftschablonen auf das Glas, setzt einige Zeit dem Licht aus und entwickelt die Schriftzeichen durch Übergießen mit Wasser. Die entwickelten Teile der Leimschicht bleiben hierbei auf dem Glas haften, während die übrige Schicht leicht entfernbar ist. Die Fläche wird nun bis zur Zähklebrigkeit getrocknet, worauf unter Benutzung von Deckschablonen der Blattgold-, Stanniol- oder Farbenbelag aufgetragen wird. Ist die Chromleimschicht schwarz gefärbt worden, so kann man die ausgesparten Flächenzwischenräume mit Goldflußpulver belegen, werden dagegen die mit Chromleim hergestellten Verzierungen mit Asphaltpulver eingestäubt und bei gelinder Wärme fixiert, so entsteht ein guter Schutzgrund, der der Einwirkung von Mattsalzdämpfen widersteht und darum auch für Mattverzierungen benützt werden kann. **(Keram. Rundsch. 1917, 114.)**

Zur Aufbringung von Lackschrift auf Milchglaskugeln für elektrisches Bogenlicht verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1907, 303** ein Gemenge von Kaliwasserglas und Frankfurterschwarz und bringt von dieser Wasserglasfarbe einen einmaligen Anstrich auf dem völlig entfetteten Glase an. Für Kugeln aus gewöhnlichem durchsichtigen Glase kann man sich auch eines leinölfreien, mit amerikanischem Terpentinöl verdünnten Bernsteinlackes bedienen, der ebenfalls bis zu einem gewissen Grade hitzebeständig ist und in einmaligem Aufstrich keine Neigung zum Blasigwerden oder Abspringen zeigt.

Zur Herstellung mehrfarbiger Bilder auf Glas wird die Glasplatte nach **D. R. P. 111 732** mit einem farbenaufsaugenden Lack (Kopallack in Terpentin) überzogen, auf den die einzelnen Farbblätter ohne vorheriges Trocknen abgezogen werden.

Zur Herstellung von Farbendruck auf Glas überträgt man mit zähem Firnis gemischte Lack- oder Transparentfarben nach **D. R. P. 71 497** von dem Lithographiesteine auf transparentes Umdruckpapier und reibt dieses in trockenem Zustande solange an die Glasfläche, bis die Farben zu haften beginnen. Nach Befeuchtung der Rückseite des Umdruckpapieres reibt man so lange weiter, bis sich die Farbe von dem Papier ablöst, so daß dieses schließlich allein abgezogen werden kann. Die nunmehr auf dem Glase haftende Farbe kann nach dem Trocknen gewaschen werden, worauf man die Fläche beliebig weiter verziert oder durch einen Überzug schützt.

Nach **D. R. P. 244 104** überzieht man die Glasfläche zur Erzielung besonderer Effekte zunächst mit einer gefärbten Metallsalzemulsion, bestehend z. B. aus 120 ccm 18 proz. Gelatinelösung, 48 ccm 6 proz. Bromammonium-, 24 ccm 10 proz. Bromkalium- und 48 ccm 10 proz. Silbernitratlösung mit 9 ccm Ammoniak, läßt die Platte trocknen und malt nunmehr mit wässerigen Farbstofflösungen, die einen Zusatz von unterschwefligsaurem Natron erhalten. Diese Farblösungen sinken in die Schicht ein und man behandelt nunmehr mit einer Flüssigkeit, die die suspendierten Metallteilchen löst, so daß lokal durchsichtige oder durchscheinende Partien entstehen.

Nach **Sprechsaal 1889, 906** bestreicht man fertige Gläser, um sie gelb oder rot zu färben, mit einer Lösung von 6 g Gelatine und 1 g Silbernitrat in 100 g Wasser, läßt im Dunklen trocknen und belichtet dann eine Zeitlang, um das in der Gelatine enthaltende Silbersalz zu reduzieren. 2 g Silbernitrat geben schon eine dunkelgelbe, 4 g Silbernitrat eine dunkelrote bis rotbraune Färbung. Läßt man die 4 g enthaltende Nitratlösung 8 Tage im Dunklen auf dem Glase eintrocknen, wäscht dann sorgfältig ab, trocknet und belichtet, so zeigen die Gläser nicht die geringste Färbung, wenn man sie jedoch in feuchtem Zustande belichtet, so erhält die gelatinierte Oberfläche völlig das Aussehen eines unvollständigen metallischen Spiegels.

Nach **D. R. P. 81 841** kann man Glühlichtlampen, die für den Bühnengebrauch bestimmt sind, auf einfache Weise färben durch Eintrocknenlassen einer mit Fluorescein gefärbten Kollodiumlösung bei gelinder Wärme.

Die Erzeugung bunter Lackschichten auf Glas und Porzellan, z. B. das Färben elektrischer Glühlampen und ihr Mattieren mit einem mit Mattierungsmitteln versetzten Zaponlack zur Erzielung ähnlicher Effekte, wie man sie sonst nur durch Ätzung gewinnt, beschreibt **F. Zimmer in Kunststoffe 1912, 8.**

Ein ähnliches Verfahren zur Erzeugung bunter Gläser (besonders als Ersatz des Rubinglases, das früher ausschließlich im Eisenbahndienst verwendet wurde) durch Einlage gefärbter Gelatine- oder Kollodiumschichten zwischen zwei farblosen Glasscheiben, beschrieb schon **Waltl im Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 1579.**

Eine eigenartige Art der Herstellung gefärbter Brillengläser ist in **Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 907** beschrieben. Man überstreicht das Glas mit der alkoholischen Lösung eines Teerfarbstoffes und läßt den Überzug an der Luft eintrocknen. Er erscheint bei auffallendem Licht grün, metallischirisierend, bei durchgehendem Licht blau oder violett, je nach dem Farbenton des angewandten Farbstoffes, ist vollständig durchsichtig und läßt sich leicht durch Weingeist abwaschen und dadurch gänzlich vom Glase entfernen.

Das Färben von Glas (Brillengläser) oder Glimmer (Brokat) mit alkoholischer Harz- oder mit ätherischer Schießbaumwollelösungen, die mit Teerfarbstoffen gefärbt sind, unter Zusatz von Terpentinöl zur Erhöhung des Glanzes, Sandarak zur Steigerung der Elastizität und Dauerhaftigkeit, beschreibt **Springmühl in Dingl. Journ. 200, 224.**

Zur Herstellung **fayenceähnlicher**, farbenprächtiger Glastafeln zu **Dekorationszwecken** überzieht man die Rückseite der Glastafeln nach **D. R. P. 261 907** mit einer Wasserglasschicht und bestreut diese mit trockenen Farbstoffpulvern, um geäderte oder wolkige Muster zu erhalten. Dann läßt man trocknen, bestreicht die Tafeln mit einer Grundfarbe, die an den Stellen, wo sich kein Farbpulver befindet, durchscheint und überdeckt die Tafel schließlich mit einem Lackanstrich.

Nach **Ö. P. Aufg. v. 9. II. 1912** überstreicht man Glas nach ev. vorhergegangener Verzierung zur Herstellung einer Schutzschicht mit Asphaltlack und überzieht die Fläche sodann mit einem Gemenge von Asphalt, Minium und Ocker.

Über Verzierung von Glas und Tonwaren durch Aufkitten einer **Perlenstickerei**, deren Fäden man nachträglich wegsengt, siehe **D. R. P. 31 574.** Eine solche Klebemasse muß, um ihr eine gewisse Geschmeidigkeit zu verleihen, so daß die beispielsweise mit ihr aufgeklebten Glasperlen von dem Grund nicht abspringen, aus 3 Tl. Gelatine und Essigsäure, unter Zusatz von 1 Tl. Glycerin hergestellt werden; oder man bedient sich als Klebstoff eines Spirituslackes, dem man ebenfalls zur Erhöhung der Geschmeidigkeit 5—10% venezianischen Terpentin beigibt.

Ein Verfahren zur Verzierung von Glas- oder Porzellangefäßen auf kaltem Wege mittels der in **Bd. II [336]** beschriebenen irisierenden Membranen beschreibt **O. Reinsch** in **Dingl. Journ. 184, 369.**

Zur **Imitation** von **Mattglas** kann man sich gewisser Mattierungseffekte bedienen, die man durch Aufstreichen von Ölfarbe auf einen mageren trockenen Ölfarbengrund erhält. Doch sei erwähnt, daß Ölfarbe nur auf gewöhnlichem Glase gut haftet, während sie von **Milchglas** rasch abspringt, da dieses einen ganz anderen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, als gewöhnliches Glas. Nach **H. Hillig**, Techn. Anstr., Hannover 1908, 134 wird eine gute Mattglasimitation hergestellt aus einem hellen Luftlack, den man mit Speckstein, Zinkweiß, Schwerspat oder Schlemmkreide anreibt, mager aufstreicht und tupft. Ein solcher Anstrich wird durch Zusatz von Wachs fast durchsichtig, ohne seinen matten Glanz zu verlieren; man schützt den Überzug ev. durch eine dünne Lackschicht.

Das Verzieren von **Terrakotta** auf kaltem Wege ist in **Keram. Rundsch. 24, 327** beschrieben.

Alkali- und Erdalkalimetalle und -verbindungen.

Alkali- und Erdalkalimetalle und -legierungen.

609. Literatur und Allgemeines über Alkalimetalle. — Lithium, Rubidium.

Deutschl. Alkalimetall (u. a.) 1/2 1914 E.: 6540; A.: 785 dz.

Die sämtlich einwertigen Metalle der Alkaligruppe Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium besitzen ebenso wie die zweiwertigen Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium nur in Form ihrer Verbindungen bedeutendes technisches Interesse. Unter diesen Verbindungen sind die Oxyde und Halogenverbindungen hinsichtlich der technischen Verwertbarkeit die wichtigsten: erstere als wesentliche Bestandteile der **Gips-** und **Kalkmörtel** und damit der Zement- und Kunststeinindustrie, letztere, besonders Natrium- und Kaliumchlorid als Grundlage der tierischen bzw. pflanzlichen Mineralnahrung. Die **Oxyd**verbindungen gelangen daher als Übergang von den Glas- und Tonwarenabschnitten und ferner von den Silicaten zur Mörtel-, Zement- und Kunststeinindustrie im vorliegenden Bande zur Abhandlung, die **Halogen**verbindungen der Alkalien sind im Zusammenhang mit den sonstigen Verbindungen im IV. Bande zu finden.

Von den Metallen selbst dienen in neuerer Zeit Natrium und Calcium als Legierungskomponenten, Desoxydations- und Reduktionsmetalle; die übrigen Glieder sind in metallischer Form für die chemische Technik bedeutungslos.

Den Metallen beider Gruppen gemeinsam ist die Schwerreduzierbarkeit ihrer Oxyde; sie zerlegen ferner das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der stark basischen Hydroxyde jener Metalle unter gleichzeitiger Entbindung von Wasserstoff.

Über die Entdeckung der Alkalimetalle durch **Humphry-Davy** berichtet **W. Ostwald** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2.**

Das technisch heute noch bedeutungslose **Lithium** (entdeckt 1817 durch **Arfvedson,** als Metall isoliert 1855 durch **Bunsen** und **Matthiessen**) wird in Form seiner Salze durch Glühen natürlich vorkommender Mineralien (Lepidolith, Triphyllin, Amblygonit usw.) mit Kalk, als Metall durch Elektrolyse seines geschmolzenen Chlorides mit einer Kohlenanode und einer Eisenkathode gewonnen. Es ist silberweiß, wie Natrium schneidbar, jedoch härter als die anderen Alkalimetalle und bildet ein Amalgam. Mit den Alkalimetallen teilt es die Eigenschaft der Löslichkeit seines Sulfates und Hydroxydes, mit den Erdalkalimetallen die Schwerlöslichkeit des Carbonates und Phosphates. Das Lithium ist das spezifisch leichteste aller Metalle, mit dem Atomgewicht 6,94 und dem Atomvolum 13,0.

Zur Herstellung von metallischem Lithium elektrolysiert man eine Mischung von Lithiumchlorid mit Kaliumchlorid oder Lithiumbromid und erhitzt das Produkt zur Entfernung eingeschlossener alkalischer Erden im Wasserstoffstrom zur Rotglut, wobei sich das Metall in geschmolzenes reines Hydrür verwandelt. Es wird im Vakuum vom Kalium und Natrium, dessen Wasserstoffverbindungen sich unter diesen Bedingungen nicht bilden, abgetrennt und in einer Kühlröhre kondensiert. **(M. Guntz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1268.)**

Über die Gewinnung des bei 180° schmelzenden reinen Lithiums durch Elektrolysierung von Lithiumbromid mit 10—15% Lithiumchloridgehalt im Lichtbogen mit einer Graphitanode und Eisenkathode siehe **O. Ruff** und **O. Johannsen, Z. f. Elektrochem. 1906, 186.**

Über Darstellung des Lithiumcarbonates durch Erhitzen von Lepidolith mit konzentrierter Schwefelsäure siehe **Dingl. Journ. 138, 303.**

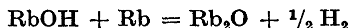
Die Darstellung von Jodlithium beschreibt **Liebig** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 805.**

Über die Gewinnung von Lithiumsulfat durch Glühen von Lepidolith (Glimmer) mit Gips (an Stelle des Erhitzens mit Schwefelsäure) siehe **Hauer, Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 1466.**

Weitere Literatur: **Liebigs Ann. 94, 107; Poggd. Ann. 66, 79** und **128, 311; Schweiggers Journ. 22, 93** und **94, 214.**

Über das technisch bedeutungslose Rubidium (siehe Rubidiumgläser), Atomgewicht 85,45, seine Auffindung mit Hilfe der Spektralanalyse durch **Bunsen** und **Kirchhoff** 1861, sein Vorkommen in Lepidolith und den Staßfurter Abraumsalzen, aus denen es ähnlich wie die anderen Alkalimetalle gewonnen wird, siehe die einschlägigen Werke.

Bei der Herstellung des metallischen Rubidiums durch Elektrolyse des geschmolzenen Oxydhydrates mit Anwendung eines kathodischen Magnesitdiaphragmas (wie bei der Kaliumdarstellung nach **Lorenz**) und einem Magnesitzylinder als Anode beträgt die Ausbeute nur 30%, da die Schmelze wegen ihrer vorzüglichen Sauerstoffübertragung die Ursache großer Stromverluste bildet, da sich ferner das abgeschiedene Metall in der Schmelze löst und die Reaktion im Sinne der Gleichung



$$RbOH + Rb = Rb_2O + \frac{1}{2} H_2$$

zustandekommt. Viel einfacher ist die Darstellung rubidiumreicher Natrium- und Kaliumlegierungen durch einfache Einwirkung der beiden Metalle auf das geschmolzene wasserfreie Hydroxyd. **(G. v. Hevesy, Z. f. anorg. Chem. 1910, 242.)**

610. Natrium und Kalium. Gewinnung, ältere Reduktionsmethoden.

Das Natrium gehört in Form des Kochsalzes (im Meerwasser allein 2,6—2,9%), Natronsalpeters und Kryoliths zu den weitest verbreiteten Elementen. Kochsalz findet sich rein in großen Steinsalzlagern, dann aber auch zusammen mit Lagen des Kaliums in den gewaltigen ozeanischen Ablagerungen, z. B. in Staßfurt, deren oberste Schicht sie bilden (Abraumsalze). Weiter ist das Kalium aber auch Bestandteil der Asche von Landpflanzen, als Folge der Eigenschaft des Ackerbodens Kalisalze zurückzuhalten und Natriumsalze an Wasser abzugeben, ferner des Schafwollschweißes und schließlich zahlreicher Mineralien, besonders gewisser Feldspate, die auch als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der für die Landwirtschaft so wichtigen Kalisalze, und zwar besonders in Ländern dienen, denen keine anderen Kaliquellen zur Verfügung stehen. Im vorliegenden Abschnitt findet sich nur die Besprechung der Herstellungsverfahren beider Metalle und ihrer Legierungen, hinsichtlich der Bedeutung der Kali- und Natronsalze als Bestandteile von Tier- und Pflanzennahrung sei auf den IV. Band des vorliegenden Werkes verwiesen.

Steinsalz und Pottasche wurden als mineralisches und vegetabilisches Alkali zuerst 1736 von **Duhamel de Monceau** unterschieden, **Marggraf** stellte dann die Verschiedenheit der Flammenfärbungen der Natrium- und Kaliumsalze fest und **Davy** gewann 1807 als erster die beiden Metalle durch Elektrolyse der geschmolzenen Hydroxyde.

Die Metalle, Natrium mit dem Atomgewicht 23,0, Kalium: 39,01, die ehemals auf chemischem Wege durch Reduktion z. B. der Pottasche mit Kohle, heute ausschließlich durch Schmelzflußelektrolyse der Salze gewonnen werden, zeigen gleichartige Eigenschaften. Beide sind weich, schneidbar, an frischer Schnittfläche silberglänzend.

Nach **Böttger** kann man Natrium dauernd in metallglänzendem Zustande erhalten, wenn man es unter einer Lösung von Naphthalin in reinstem Petroläther aufbewahrt. **(Polyt. Notizbl. 1874, Nr. 12.)**

Beide Metalle zersetzen Wasser (Kalium heftiger, so daß der freiwerdende Wasserstoff sich entzündet), schmelzen unter 100°, bilden gute Leiter für Wärme und Elektrizität und besitzen ein spez. Gewicht unter 1, schwimmen daher auf Wasser. Verwendet wird das Natriummetall als Legierungsbestandteil, zur Herstellung von Natriumsuperoxyd und chemisch reiner Natronlauge und als Reduktionsmittel.

Zur Herstellung haltbarer, bequem verwendbarer Reduktionsmittel aus rasch oxydierenden Stoffen mischt man z. B. Natrium als Draht (oder auch Calcium, Phosphor u. dgl. in geeigneter Form) mit Kieselgur und erhitzt unter Luftabschluß oder in einer Stickstoffatmosphäre

auf etwa 100°. Man erhält eine durch das Natrium verkittete, zu beliebig großen Körnern zusammendrückbare, beständige Masse. **(D. R. P. 268 657.)**

Über die technische Herstellung der Leichtmetalle siehe **F. Regelsberger, Naturwissenschaften 1919, 923.**

Studien über die Gewinnung von Natrium veröffentlichen **B. Neumann** und **S. Giertsen** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 65** u. **195**; vgl. **M. le Blanc, ebd. S. 271.**

Über Herstellung von Natrium und Kalium durch Reduktion des geschmolzenen Alkalihydrates mit Kohlenpulver in rotglühenden Retorten siehe **E. P. 3601/1888.**

Auch durch Einleiten von stark erhitztem Wassergas in das in mit Kalk oder Magnesia gefütterten Gefäßen befindliche Soda-Kohlengemisch will man nach **E. P. 6367/1884** ohne äußere Heizung Natriummetall erhalten haben.

Bei der Darstellung der Alkalimetalle verwendet man am besten Öfen mit Innenauskleidung von Magnesiaziegeln, da diese nicht nur hohen Hitzegraden widerstehen, sondern auch gegen die Dämpfe der Alkalimetalle unempfindlich sind. **(D. R. P. 81 438.)**

Um bei der Darstellung von Alkalimetallen aus Ätzalkalien und Kohle in ununterbrochenem Betrieb die sonst nötige Erhitzung zur hellen Weißglut zu vermeiden, die nötig ist, da die Anfangsreaktion



$$4\,NaOH + C_2 = Na_2CO_3 + Na_2 + 2\,H_2 + CO$$

zur Weiterreduktion der Soda bei der hohen Temperatur weitergeleitet werden muß, führt man in besonderer Apparatur unter Luftabschluß das gebildete kohlensaure Natrium beständig ab, während ununterbrochen Ätznatron zufließt. **(D. R. P. 45 105.)**

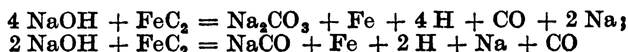
Die Apparatur zur Ausführung dieses **Netto**schen Natriumgewinnungsverfahrens ist in **D. R. P. 52 555** beschrieben.

Bei Herstellung der Alkalimetalle soll man statt Kohle ein durch Erhitzen von Ferrocyankalium



$$K_4Fe(CN)_6 = 4\,KCN + FeC_2 + 2\,N$$

oder billiger durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Teer erhaltene Carbid verwenden, das mit den nach den Gleichungen



$$4\,NaOH + FeC_2 = Na_2CO_3 + Fe + 4\,H + CO + 2\,Na;$$
$$2\,NaOH + FeC_2 = NaCO + Fe + 2\,H + Na + CO$$

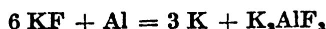
errechneten Mengen Alkalihydrates in Eisentiegeln auf helle Rotglut erhitzt wird. Bei besonderen Mengenverhältnissen soll sich, wie in der letzteren Gleichung angedeutet ist, aus überschüssigem Kohlenstoff, Natron und einem Teil des Natriums sog. Carboxyd bilden, das aus metallischem Natrium, Kohlenstoff, Natriumcarboxyd, Natriumdioxyd und Natriumcarbonat in den Mengen besteht, die das Produkt der Formel NaCO ergeben. Nach Abdestillation des Alkalimetalles bleibt als Rückstand metallisches Eisen nebst einer geringen Menge Kohlenstoff und Natriumcarbonat zurück, der wie üblich aufgearbeitet wird. Das Verfahren, dessen Eignung **J. Marctear** in **J. of Franklin Inst. 1887, 463** bespricht, ergab bis zur Einführung der elektrolytischen Verfahren die besten Ausbeuten, und es wurde möglich, Kalium das bis dahin pro Kilogramm 160 M. gekostet hatte, ebenso billig herzustellen wie Natrium, wodurch wieder die Aluminiumgewinnung nach dem Natriumreduktionsverfahren [436] wesentlich verbilligt wurde. **(D. R. P. 40 415.)**

Zur Gewinnung von Alkalimetallen trägt man in geschmolzenes Alkalihydrat Carbid ein und kondensiert die abgehenden Dämpfe des betreffenden Alkalimetalles. Läßt man das Metall in das Gefäß zurücktropfen, so entstehen die wasserfreien Oxyde, leitet man gleichzeitig Sauerstoff durch, die Superoxyde, bei Gegenwart von Stickstoff die Cyanide. **(D. R. P. 101 374.)**

611. Neuere Reduktionsmethoden.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Alkalimetall besteht darin, daß man Calciumcarbid mit Kryolith oder einem Alkalifluorid, -silicofluorid oder Doppelfluorid auf Rotglut erhitzt. Leitet man gleichzeitig, um die Verbrennung zu verhindern, Stickstoff über das Reaktionsprodukt, so geht ein Teil des Alkalicarbides in die Cyanidverbindung über und kann durch Auslaugen aus dem Rückstand gewonnen werden. **(D. R. P. 138 368.)**

Zur Gewinnung von Alkalimetallen erhitzt man ein Gemisch von Aluminium und Alkalifluorid oder Kieselfluorkalium in einem Destillierbehälter bis nach der Gleichung



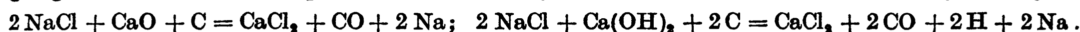
$$6\,KF + Al = 3\,K + K_3AlF_3$$

bei der Schmelztemperatur des Fluorkaliums das metallische Kalium in reiner Form abdestilliert. **(D. R. P. 140 737.)**

Zur Herstellung von Alkalimetallen reduziert man in einem Destilliergefäß Alkalisulfate zu Sulfiden, fügt sodann Erdalkalimetallcarbid hinzu und destilliert das Alkalimetall ab. Gegenüber dem **D. R. P. 138 368**, das von Alkalifluoriden ausgeht, bedeutet vorliegendes Verfahren eine wesentliche Verbilligung. **(D. R. P. 239 106.)**

Oder man verschmilzt die Chloride der Alkalimetalle mit Kohle bei Luftabschluß unter Zusatz von Flußmitteln (Chlorzink, Chlorcalcium, Fluornatrium, Chlorstrontium, Chlorbarium), die

geeignet sind, den Schmelzpunkt des Reaktionsgemisches herabzusetzen. Reaktionsgleichungen:

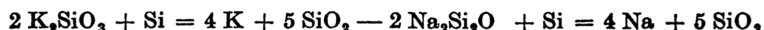


$$2\,NaCl + CaO + C = CaCl_2 + CO + 2\,Na;\quad 2\,NaCl + Ca(OH)_2 + 2\,C = CaCl_2 + 2\,CO + 2\,H + 2\,Na.$$

Man kann das Gemenge von Alkalichlorid und Kohle auch ohne neue Flußmittel in eine alte Schmelze eintragen, aus der das Alkalimetall schon ganz oder teilweise abdestilliert ist. **(D. R. P. 258 353.)**

Bei der Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallen durch Reduktion mit Kohle arbeitet man zur Verbesserung der Ausbeute und zur Vermeidung der Bildung des krokonsauren Alkalis (explosive Additionsverbindung zwischen Kohlenoxyd und Natrium) unter vermindertem Druck. **(D. R. P. Anm. F. 36 401, Kl. 40 a.)**

Oder man reduziert das Ausgangsmaterial, ein Alkalisilicat, im elektrischen Ofen mit Silicium oder seinen Legierungen, also z. B. Ferrosilicium, und erhält nach der Gleichung



$$2\,K_2SiO_3 + Si = 4\,K + 5\,SiO_2 — 2\,Na_2Si_2O + Si = 4\,Na + 5\,SiO_2$$

reines kohlenstofffreies Metall. **(D. R. P. 259 004.)**

Zur Herstellung von Alkalimetallen destilliert man ihre Chloride im Vakuum mit der vierfachen der berechneten Menge metallischen Calciums in einer besonderen gläsernen, in einen elektrischen Widerstandsofen eingebauten Vorrichtung bei 320° und erhitzt, wenn nach etwa 30—45 Minuten wegen der Umsetzung des Wassers oder Calciumhydroxydes mit dem Metall unter Entwicklung von Wasserstoff der Druck plötzlich fällt, weiter auf etwa 500°, bei welcher Temperatur die Dämpfe des Rubidiums, Caesiums oder Kaliums überdestillieren. Die Ausbeute ist fast quantitativ. **(L. Hackspill, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2379.)**

Zur Gewinnung von Metallen der Alkalimetallgruppe erhitzt man ein Alkalicyanid, -ferrocyanid, -ferricyanid, -cyanamid in Gegenwart von fein verteiltem Eisen, Aluminium oder Magnesium auf Rotglut und erhält quantitativ das gesamte Alkalimetall bei verhältnismäßig geringer Temperatur, wobei Stickstoffgas und Eisen bzw. die anderen Agentien in carburiertem Zustande als Nebenprodukte erhalten werden. **(D. R. P. 277 773.)**

Zur Herstellung von metallischem Kalium verschmilzt man genau bemessene Mengen von Natriummetall mit Ätzkali unter Luftabschluß, so daß unter Bildung von Natriumoxyd und Wasserstoff als Nebenprodukt, bei etwa 670° metallisches Kalium freiwerdend, als Dampf entweicht und in einer Vorlage aufgefangen wird. **(D. R. P. 307 175.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Alkalimetallen aus dem geschmolzenen Amid oder einer ähnlichen Verbindung des Metalles, die das letztere aus einer geschmolzenen Legierung aufgenommen hat, sind in **D. R. P. 323 004** beschrieben.

Zur Gewinnung von Alkalimetallen und Salzsäure behandelt man Alkalichlorid in Gegenwart von Molybdän- oder Wolframmetall mit Wasserdampf bei hoher Temperatur in einem Nickel- oder Kobaltgefäß, zieht den gebildeten Wasserstoff und Chlorwasserstoff ab und erhält so in dieser ersten Phase des Prozesses, die bei 1100° vor sich geht, molybdän- oder wolframsaures Alkali. Dieses wird in der zweiten Stufe des Verfahrens bei 1200—1300° mit Kohle reduziert, so daß Alkalimetall und Kohlenoxyd frei werden, während Molybdän oder Wolfram für die nächste Partie im Gefäß zurückbleiben. Man kann auch von dem Bariumsalz einer der beiden Säuren ausgehen und dieses mit Kohle und Kochsalz erhitzen. Das Bariummolybdat bzw. -wolframat gewinnt man durch Wechselwirkung von Bariumchlorid und Molybdän bzw. Wolfram bei hoher Temperatur in Gegenwart von Wasserdampf. **(D. R. P. 323 840.)**

612. Elektrolytische Herstellung.

Lorenz, R. und F. Kaufler, Elektrochemie geschmolzener Salze. Bd. 11 von G. Bredigs Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. Leipzig 1909.

Das Verfahren der Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien mit einem die Leichtflüssigkeit der Schmelze bedingenden Zusatz von 20—25% Fluoralkali ist in **D. R. P. 68 335** beschrieben.

Zur Gewinnung von Natrium durch Elektrolyse eines schmelzflüssigen Gemisches von Kochsalz und einem Alkalifluorid mischt man Natriumchlorid und Kaliumfluorid oder Kaliumchlorid und Natriumfluorid. Der niedrige Schmelzpunkt des Gemenges schränkt die Lösung von Natrium in Kochsalz und das Verbrennen des Metalles auf ein Mindestmaß ein. **(D. R. P. 160 540.)**

Verfahren und Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Natrium unter Vermeidung des Aufsteigens des gebildeten Metalles im geschmolzenen Kochsalzelektrolyten sind in **A. P. 850 376** beschrieben.

Um bei der Natriumgewinnung durch Elektrolyse feuerflüssigen Kochsalzes die Bildung von Natriumsubchlorid zu vermeiden, setzt man dem Bade zur Herabminderung der Schmelztemperatur einerseits Kaliumchlorid und andererseits etwa 33 Mol.-% Calciumchlorid oder Strontiumchlorid zu. Dieses Dreisalzgemisch ergibt schon bei dunkler Rotglut schmelzend eine Ausbeute von 95% an Metall, das wohl etwa 3% Kalium, jedoch keine Spur Erdalkalimetall enthält. Das Kalium stört für viele Zwecke nicht, kann jedoch auch durch oxydierendes Umschmelzen entfernt werden. Das Bad läßt sich durch Zusatz von Kochsalz und der nötigen geringen Mengen Kaliumchlorid leicht auf gleichbleibender Zusammensetzung erhalten. **(D. R. P. 56 230.)**

Ein Verfahren der Alkalimetallherstellung durch Elektrolyse von Ätzalkalien bei möglichst niedriger Temperatur ist in **D. R. P. 58 121** beschrieben.

Eine Ausbildung des **Castner**schen Apparates **(D. R. P. 58 121) Bd. IV [36]** zur Darstellung von Alkalimetall durch Elektrolyse feuerflüssiger Alkaliverbindungen ist gekennzeichnet durch einen gegen Chlor beständigen Außenanstrich des Gefäßes, der die sofortige Ableitung des Alkalimetalles und seine Entfernung von der Kathode beim Arbeiten z. B. nach **D. R. P. 236 804** (Elektrolyse von Kochsalz) bewirkt. **(D. R. P. Anm. D. 27 149, Kl. 40 c.)**

Über die Herstellung von Kalium aus geschmolzenem Ätzkali auf elektrolytischem Wege siehe **R. Lorenz** und **W. Clark, Z. f. Elektrochem. 9, 269.**

Ein Verfahren zur Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natriumoxydhydrat unter Anwendung eines porösen, widerstandsfähigen Diaphragmas ist dadurch gekennzeichnet, daß dieses aus Tonerde oder Natriumaluminat besteht, Stoffe, die sich in der Schmelze nicht lösen. **(D. R. P. 149 558.)**

Bei der Darstellung von metallischem Natrium aus schmelzflüssigem Ätznatron wechselt man zur Erhöhung der Ausbeute auch bei Verwendung unreinen Ätznatrons die Kathode periodisch gegen eine reine bzw. gereingte aus, da die Ausbeuteziffern weniger durch die angereicherten Verunreinigungen als vielmehr durch eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode herabgesetzt wird. **(D. R. P. 224 852.)**

Die Herstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Ätznatron unter Verwendung einer aus einzelnen Stäben gebildeten Kathode ist in **D. R. P. 224 853** beschrieben.

Eine Einrichtung zur Herstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron, die großen Wirkungsgrad des Apparates, lange Haltbarkeit der Anode und größere Ausbeuten gewährleistet, ist in **D. R. P. 229 325** beschrieben.

Vgl. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Leichtmetallen in besonderer Apparatur. **(D. R. P. 247 444.)** Ferner: Ofen zur Herstellung von metallischem Natrium auf elektrolytischem Wege. **(D. R. P. 248 873.)**

Andere Apparate zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen aus geschmolzenen Ätzalkalien bzw. Alkalihaloiden sind in **D. R. P. 267 897** bzw. **268 280** beschrieben.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Natrium mit Hilfe einer elektrolytisch hergestellten schmelzflüssigen Natriumbleilegierung ist in **D. R. P. 158 574** beschrieben.

Zur Gewinnung von Alkali- oder Erdalkalimetallen auf feurigflüssigem, elektrolytischem Wege verwendet man eine aus einer Legierung des Alkali- oder Erdalkalimetalles mit Blei bestehende Anode und eine geschmolzene Cyanid- oder Cyanamidverbindung des betreffenden Alkali- oder Erdalkalimetalles als Elektrolyt. **(D. R. P. 283 765.)**

Zur Darstellung von Alkalimetallen oder ihren Legierungen durch schmelzflüssige Elektrolyse von Alkalicarbonat arbeitet man mit Kohle als lösliches Anodenmaterial. Dem Verbrauch von 12 Tl. Kohle auf 92 Tl. Natrium steht der Gewinn an elektrischer Energie gegenüber und überdies die Erzielung einer durch Metalloxyde nicht verunreinigten Schmelze, da nach der Gleichung



$$1.\ Na_2CO_3 \rightarrow 2\,Na' + CO_3'', \quad 2.\ 2\,CO_3 = 2\,CO_2 + O_2, \quad 3.\ C + O_2 = CO_2$$

an der Anode einzig und allein gasförmige Kohlensäure entsteht. **(D. R. P. 269 712.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallen durch Elektrolyse aus ihren geschmolzenen Salzen oder Oxyden ist dadurch gekennzeichnet, daß man bei Benutzung gleicher Elektroden in regelmäßigen Zwischenräumen, etwa von einer Stunde, die Stromrichtung abwechselnd umkehrt, wobei die Elektroden abwechselnd die Stellung der Kathode und Anode annehmen und ein automatisches Säubern der Kathode erreicht wird. **(D. R. P. 272 447.)**

Zur elektrolytischen Herstellung von Alkalimetallen verwendet man einen Elektrolyten, der die Lösung von Salzen mehrerer Alkalimetalle enthält (also z. B. ein Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid) und eine Quecksilberkathode. Das Verfahren liefert, angewendet auf Staßfurter Mischlaugen, ein Alkalimetallamalgam, das 0,8%, also viermal so viel Alkalimetall enthält, als wenn man eine Lösung von Kochsalz allein elektrolysiert. **(D. R. P. 272 476.)**

Zur Verbilligung der Alkalimetalldarstellung aus Chloriden elektrolysierte man Salzgemische, die wesentlich niedriger schmelzen als die reinen Chloride, doch blieb bei diesen Verfahren die Ausbeute hinter der theoretischen erheblich zurück, da man nicht viel unter 600° arbeiten konnte, wobei die Alkalimetalle schon zur Verflüchtigung neigen. Nach vorliegendem Verfahren setzt man zur Vermeidung dieses Mißstandes die Elektrolysierzone unter einer entsprechend hohen Schmelzschicht unter Druck, den man im Kathodenraum durch ein indifferentes Gas erzeugt, während im Anodenraum durch Drosselung der entstandenen gasförmigen Anodenprodukte die Bildung von Gegendruck bewirkt wird. **(D. R. P. 281 951.)**

Bei Darstellung von Alkalimetallen durch Elektrolyse ihrer Hydroxyde entfernt man das an der Anode wasserhaltig gewordene Alkali durch Zufuhr von frisch entwässertem Alkali und erreicht so, da keine Alkalimetallauflösung mehr erfolgen kann, eine wesentlich höhere Ausbeute. **(D. R. P. 284 742.)**

Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Alkalimetallen aus geschmolzenen Halogensalzen, wobei eine nur aus Metall bestehende Scheidewand, die auf der Anodenseite völlig vom geschmolzenen Elektrolyten bedeckt ist, die Trennung der Anoden- und Kathodenprodukte bewirkt, sind in **D. R. P. 297 756** beschrieben.

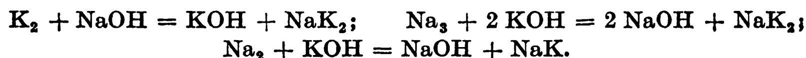
Zur Herstellung von Alkalimetallen aus geschmolzenem *Alkaliamid* oder einer ähnlichen Verbindung des Metalles, die das letztere aus einer geschmolzenen Legierung aufgenommen hat, elektrolysiert man die Schmelze nach ihrer Überführung aus der Bildungszelle in eine andere bei so niederer Temperatur (für Kalium 250°, für Natrium 300—350°), daß das freiwerdende Anion entweicht und sich nicht mit dem Leichtmetall verbinden kann. Die Temperatur an der Anode wird so hoch gehalten, daß sich nur Alkalimetall, aber kein Ammoniak abscheidet. Näheres in der Schrift **D. R. P. 323 004.**

Zur Herstellung von Natriummetall elektrolysiert man ein Gemisch von Natriumcarbonat und einem Salz. Der Schmelzpunkt des Gemisches soll niedriger sein, als jener der einzelnen Bestandteile. **(A. P. 1 375 330.)**

613. Alkalimetallegierungen. Alkalimetallabscheidung aus Legierungen.

Über die Herstellung flüssiger *Legierungen* von *Kalium* und *Natrium*, die meist den Formeln NaK und NaK_2 entsprechen, jedoch auch bei gewissen Abänderungen der Versuchsanordnung bis zu 80% Kalium enthielten, siehe **G. F. Jaubert, Ber. 1908, 4116.**

Zur Herstellung der flüssigen, dem Quecksilber ähnlichen, auf schwerem Erdöl schwimmenden Natrium-Kaliumlegierungen, die bis zu 80% des letzteren Metalles enthalten, vereinigt man im Vakuum bei Ölbadtemperatur 4 Tl. trockenes Ätznatron und 12 Tl. Kaliummetall, erhitzt allmählich über die bei 200—250° eintretende Reaktion auf 300°, läßt abkühlen und gießt die etwa 77% Kalium und 23% Natrium enthaltende Legierung von dem unten befindlichen Ätzalkali direkt in Erdöl ein. Die Reaktionen verlaufen auch in den Mengenverhältnissen von z. B. 5,5 Tl. Na und 6 Tl. KOH nach den Gleichungen



$$K_2 + NaOH = KOH + NaK_2; \quad Na_3 + 2\,KOH = 2\,NaOH + NaK_2;$$
$$Na_2 + KOH = NaOH + NaK.$$

Die Verbindungen, die unter Petroleum aufbewahrt werden müssen, da sie sich an der Luft unter starker Erwärmung und Feuererscheinung oxydieren, wurden zum Teil technisch dargestellt. **(D. R. P. 122 544.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetalllegierungen oder -amalgamen, z. B. einer durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium unter Verwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei entstehenden *Bleinatriumlegierung*, ist mit der dazugehörigen Apparatur in **D. R. P. 183 293** beschrieben.

Theoretische Angaben über diese Legierungen des Natriums mit Blei, ferner auch mit Cadmium, Wismut und Antimon bringt **C. H. Mathewson** in **Z. f. anorg. Chem. 1906, 171.**

Zur Herstellung von *Natriumlegierungen* verrührt man das bei der Erhitzung von Ätznatron mit Kohlenstoff in bekannter Weise entstehende metallische Natrium während oder unmittelbar nach der Entstehung bei Temperaturen, die 750° nie übersteigen sollen, mit dem betreffenden geschmolzenen Legierungsmetall. **(D. R. P. 275 205.)**

Zur elektrolytischen Herstellung von Alkalimetall- und Erdalkalimetall*amalgamen* elektrolysiert man in einem passenden Gefäß Quecksilber mit daraufgegossener Elektrolytlösung mit Platinstromzuleitung und einem Platinblech als Anode, das parallel der Quecksilberkathode gebogen ist. Die auf der Kathode kurz naeh Stromschluß erscheinenden *Amalgamkrystalle* werden jeweilig abgeschüttelt oder mit einem Glasstab niedergebogen und lassen sich dann in einzelnen Fällen als feste Krystallmasse herausheben. **Smith** und **Bennett** erhielten so Kalium-, Natrium-, Lithium-, Barium-, Strontium-, Rubidium- und Caleiumamalgam mit 100, 84, 88, 78, 73, 60 bzw. 29% Stromausbeute. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 2148.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Legierungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit Schwermetallen unter Benutzung zweier in einem Alkalimetallsalzbad arbeitender Anoden, die aus Kohle bzw. aus dem betreffenden Schwermetall bestehen, ist in **D. R. P. 79 435** beschrieben.

Zur Erzeugung von metallischem *Natrium* in *stetigem Betrieb* destilliert man die auf elektrolytischem Wege aus Kochsalz und Blei oder Zinn erhaltene Schwermetalllegierung des Natriums aus einer Vorlage ab und führt das zurückbleibende Blei dem elektrischen Ofen wieder zu. Da das Natrium im Vakuum unterhalb 800° übergeht, bedarf die Vorlage nur geringer Wärmezufuhr, weil die Legierung den elektrischen Ofen schon etwa 800° warm verläßt. **(A. P. 959 785.)**

Zur Gewinnung von Alkalimetall aus seinen Legierungen erhitzt man diese auf mittlere Rotglut und bläst einen indifferenden Gasstrom durch das Material bis in die Vorlage, woselbst er abgekühlt und nach Abscheidung der Alkalimetalle abgeleitet wird. Auf diese Weise vermag man die Legierung z. B. von Blei und Natrium leicht zu trennen, während beim bloßen Erhitzen über den Siedepunkt des Natriums zur völligen Abtreibung des Leichtmetalles so hohe Temperaturen nötig sind, daß die Apparatefrage Schwierigkeiten verursacht. **(D. R. P. 240 367.)**

Bei des Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallen nach **A. P. 801 199** erhält man durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz mit geschmolzenem Blei als Kathode eine Legierung von Blei und Natrium, die man in einem zweiten elektrischen Ofen als Anode schaltet, wobei Eisen oder Nickel als Kathode und Ätznatron oder Kochsalz als Elektrolyt dienen. Das an der

Kathode ausgeschiedene Natriummetall steigt an die Oberfläche des Elektrolyten. Nach dem vorliegenden Verfahren erhält man einen wirksameren Elektrolyten durch Verwendung von Natrium- oder Kaliumcyanid oder -cyanamid. **(A. P. 1 142 220.)**

614. Erdalkalimetalle. Gewinnung durch Reduktion. Erdalkalimetallsilicide.

Von den drei technisch wichtigen Erdalkalimetallen ist das Calcium das verbreitetste Element. In Form des Carbonates (Marmor, Kreide, Kalkstein), Sulfates (Gips), Fluorides (Flußspat) und Phosphates (Phosphorit, Apatit) bildet es mächtige Gebirge und Ablagernngen, weiter aber auch einen Bestandteil zahlreicher Silicate. Viel seltener findet sich das Strontium (als Sulfat im Cölestin, als Carbonat im Strontianit), in der Mitte steht das Barium, die Base des Baryts (Schwerspat, Bariumsulfat) und des Witherits (Bariumcarbonat). Die Metalle, deren Atomgewicht sich wie 40,07 : 87,63 : 137,37 verhalten, silberweiße, schmiedbare (Calcinm) oder bleiweiche (Barium), bei 800—850° schmelzende, bei hohen Temperaturen verdampfende Stoffe sind technisch fast bedeutungslos (Calcium als Reduktionsmittel und Metallschmelzzusatz), um so wichtiger sind jedoch ihre Vesbindungen füs die Gips-, Mörtel-, Zement- und Kunststeinindustrie, weiter auch die Salze wie Calciumsulfid (Sodarückstände), -chlorid, -hypochlorit (Bleicherei), -chlorat, -sulfit (Cellulose), -phosphat (Düngemittel), die Strontiumsalze für die Feuerwerkerei, unter den Bariumverbindungen außer dem natürlichen und künstlichen Schwerspat vor allem das Chlorid, Superoxyd, Carbonat usw. Neuerdings haben auch Legierungen der Erdalkali- mit Schwermetallen, ihre Silicide und Nitride Interesse gewonnen, Calciumhydrid **Bd. IV [177]** dient zur Wasserstoffgewinnung. Bei der Herstellung der Metalle ging man ursprünglich von ihren Oxyden, Halogeniden oder anderen Verbindungen aus, die mit Hilfe anderer Metalle reduziert wurden, heute elektrolysiert man z. B. Calciumchlorid mittels einer Eisenkathode oder man erhitzt das elektrolytisch erhaltbare Amalgam des betreffenden Erdalkalimetalles; reines Barium gewinnt man aus Bariumoxyd und Aluminium bei 1200°.

Über eine Methode der Darstellung des Calciums über seine Zinklegierung mittels Natriums siehe **Chem. Zentralbl. 1860, 459.**

Die Herstellung des Calciums durch einstündiges Erhitzen von völlig wasserfreiem Jodcalcium mit Natrium im verschlossenen Eisentiegel auf Dunkelrotglut und folgende Extraktion des Natrium überschusses mit absolutem Alkohol nach **Moissan** ist in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 17** beschrieben.

Das Verfahren des **D. R. P. 159 632** zur Aluminiumgewinnung **[435]** läßt sich auch zur Herstellung der Erdalkalimetalle verwenden, wobei man in Abänderung der Methode des Hauptpatentes an Stelle des Sulfates oder Sulfites eines anderen als des zu reduzierenden Metalles das Sulfat oder Sulfit des darzustellenden Metalles mit Schwefel reduziert. Man kann so aus Soda und Sulfat mit Schwefel Natrium aus Calciumoxyd und Calciumsulfat Calcium und aus 100 Tl. Bariumsulfat mit 40 Tl. Schwefel durch siebenstündiges Erhitzen auf etwa 1800° metallisches Barium erhalten. **(D. R. P. 161 428.)**

Über die Darstellung des Strontiums aus Strontiumamalgam (dieses aus Natriumamalgam und Strontiumchloridlösung bei 90°), siehe **Journ. f. prakt. Chem. 107, 253.**

Zur Herstellung von Strontium und Barium in reiner metallischer Form erhitzt man Barium- bzw. Strontiumoxyd mit Aluminium zur Rotglut und destilliert die Erdalkalimetalle im Vakuum ab. Zur weiteren Reinigung verwandelt man sie in die Wasserstoffverbindungen, die man im Vakuum trennt und verflüchtigt. In ähnlicher Weise läßt sich auch das metallische Calcium rein darstellen. **(M. Guntz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1268.)**

Zur Herstellung von Erdalkalimetallsiliciden erhitzt man z. B. 2 Tl. Kalk mit 1 Tl. Silicium auf die Temperatur des schmelzenden Eisens und erhält unter teilweiser Verbrennung und teilweiser Verschlackung der Komponenten, besonders wenn man unter Zugabe von Flußspat und Calciumchlorid (15 bzw. 5—10%) arbeitet, eine flüssige Kalksilicatschlacke, aus der man nach dem Erkalten die Körner der Legierung heraussieben kann. Bei Anwendung von Ferrosilicium statt des Siliciums erhält man eine schwerere Legierung, die sich regulinisch am Boden des Tiegels absetzt. Man kann auch diesem Kalk-Siliciumgemenge, das etwa dem Prozentsatz von 38 : 62 entspricht, andere Metalle, Aluminium, Mangan u. dgl. beifügen. **(D. R. P. 199 193.)**

Zur Gewinnung von Calciumsilicid erhitzt man 2 Tl. Kalk mit 1 Tl. Silicium und einem eine zerfallende Schlacke ergebenden Flußmittel, das man aus 15 Tl. Fluorcalcium und 5—10 Tl. Calciumchlorid bereitet und zu 100 Tl. der obigen Mischung zusetzt, im elektrischen Ofen. Das so ohne Kohle erhaltene Produkt ist im Gegensatz zu der von **Moissan** erhaltenen Legierung nicht wie diese hart wie Quarz, sondern leicht zu zerschlagen. Aus der erkalteten Schmelze werden die Legierungskörner nach der Zerkleinerung abgesiebt. **(D. R. P. 204 567.)**

Zur Herstellung von Erdalkalisiliciden erhitzt man z. B. ein Gemenge von Calciumcarbid und Kieselerde mit Kohle und erhält so nach den Gleichungen

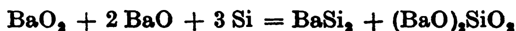


$$CaC_2 + 2\,SiO_2 + 2\,C = CaSi_2 + 4\,CO; \qquad 2\,Si + CaO + C = CaSi_2 + CO$$

aus dem Carbid des Handels, das 15% freien Kalk enthält, im zweiten Falle mit Silicium, das

im elektrischen Ofen hergestellt wurde, eine Legierung, die als Ersatz für das Aluminium dienen soll, das man den Stahlgußblöcken zur Verhinderung der Blasenbildung zusetzt. Das Calciumsilicid eignet sich für diesen Zweck besser noch als das Aluminium, da es den Stahl nicht spröde macht. **(D. R. P. 206 785.)**

Zur Herstellung von siliciumhaltigem Bariumsilicid bringt man ein Gemisch von 15 Tl. Silicium (90%) und 50 Tl. Bariumsuperoxyd (in körniger Form zur Milderung der Reaktion) mittels Initialzündung zur Reaktion und erhält nach der Gleichung



$$BaO_2 + 2\,BaO + 3\,Si = BaSi_2 + (BaO)_2SiO_2$$

das in regulinischer Form neben dem Erdalkalisilicat zur Ausscheidung gelangende Silicid. Die thermitprozeßartig verlaufende Reaktion wird durch den Zusatz des Erdalkalioxydes gemildert. Man kann auf diese Weise, auch bei Benützung von Ferro- und Titansilicium Eisen oder Kupfer einschmelzen und deren Legierungen mit beigemengten Metallen in Form ihrer Oxyde, z. B. Chromoxyd, legieren. **(D. R. P. 215 609.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Silicium durch Ferrosilicium mit nicht zu hohem Eisengehalt. **(D. R. P. 217 551.)** Vgl. **P. Askenasy** und **Ch. Ponnaz, Z. f. Elektrochem. 1908, 810.**

615. Elektrolytische Erdalkalimetallgewinnung.

Über die elektrolytische Gewinnung des Calciums veröffentlicht **C. Bürgel** Einzelheiten und kritische Betrachtungen in **Elektrochem. Zeitschr. 1907, 209, 237 u. 262.**

Zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Calcium elektrolysiert man geschmolzenes Calciumchlorid und regelt an der Kathode die Temperatur derart, daß der Schmelzpunkt des Calciums nicht erreicht wird, um seine Abscheidung in schwammigem Zustande zu bewirken. Das so gewonnene 90proz., weißglänzende, schneidbare Produkt wird dann in einer vorher erhitzten eisernen Zange kräftig zusammengepreßt und dadurch gedichtet. **(D. R. P. 144 667.)**

Zur Herstellung von Calcium-Aluminiumlegierungen mit hohem Calciumgehalt elektrolysiert man Calciumchlorid mit einer schmelzflüssigen Aluminiumkathode und erhält so Legierungen mit bis zu 97% Calcium. **(D. R. P. 144 777.)**

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid liegt der Schmelzpunkt des flüssigen Elektrolyten weit über jenem des Metalles, so daß dessen Abscheidung erschwert ist. Man elektrolysiert daher eine Schmelze, die 83,5% Calciumchlorid und 16,5% Calciumfluorid oder -bromid enthält, wodurch der Schmelzpunkt erniedrigt wird und das gebildete Metall leicht in Kugelform an die Oberfläche des Bades steigt. **(D. R. P. 153 731.)**

Ein Herstellungsverfahren von metallischem Calcium für Laboratoriumszwecke durch Elektrolysierung einer höchstens 800°, jedoch mehr wie 660° heißen Schmelze von 100 Tl. Calciumchlorid und 17 Tl. Calciumfluorid mit einer Kohle- oder Graphitanode und einer senkrecht verschiebbaren Eisenkathode beschreibt **P. Wöhler** in **Z. f. Elektrochem. 1905, 612.**

Zur elektrolytischen Darstellung von Calcium in Stangenform hebt man die Berührungselektrode allmählich aus dem schmelzflüssigen Bade, so daß das erstarrende Metall langsam zu einem sich vergrößernden festen Körper anwächst, der mit einer dünnen Schicht des Elektrolyten umhüllt gegen Luftoxydation geschützt ist. **(D. R. P. 154 433.)**

Die Einrichtung eines brauchbaren Ofens für die elektrolytische Herstellung von metallischem Calcium beschreibt **J. H. Goodwin** in **Am. Chem. Journ. 1905, 1403.** Man erhält unter den daselbst angegebenen Bedingungen bis zu 300 g schwere Stücke des 98proz. Metalles, das geschmolzen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die weich ist und sich papierdünn hämmern läßt, wobei allerdings häufig Explosionen beobachtet werden, die nach einer Beobachtung von **L. Doermer** dann besonders häufig auftreten, wenn Hammer oder Amboß rostig waren. Weitere Angaben über die Eigenschaften des Metalles finden sich in **Ber. 1906, 211.**

In ähnlicher Weise wie beim Calcium beschrieben gewinnt man auch das reine Strontiummetall. In der Ofenkonstruktion muß jedoch eine muldenförmige Vertiefung der Ofensohle vorgesehen sein, in der das gebildete Metall zur Erstarrung gelangt, da die gebildeten Metallkugeln des geschmolzenen Strontiums sonst in der Schmelze aufsteigen und an der Anode wieder in Chlorid zurückverwandelt werden. **(W. Borchers und L. Stockem, Z. f. Elektrochem. 8, 759.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von metallischem Calcium und die zugehörige Vorrichtung, die es ermöglicht, das bei hoher Temperatur ausgeschiedene geschmolzene Calcium rasch aus der heißen Kathodenzone in den kühlen Teil des Elektrolyten zu bringen, sind in **A. P. 864 928** beschrieben.

Zur Beseitigung der Störungen, die sich im Gegensatz zu der glatt verlaufenden Calciumchloridelektrolyse bei der Elektrolysierung von geschmolzenem Barium- und Strontiumchlorid an der Anode ergeben, dadurch, daß bald nach Einleitung des Stromes eine sehr hohe Spannung nötig wird, die Kohlenanode sich mit einem bläulichen Lichtkranz umkleidet und die Chlorentwickelung aufhört, ersetzt man die Kieselsäuretiegel durch Eisentiegel ohne Schamottefütterung. Dadurch kann sich die Anode nicht mit einer Kieselsäurehaut umkleiden, die die Ursache jener Störungen ist. **(H. Arndt und K. Willner, Ber. 1907, 3025.)**

Zur Gewinnung von metallischem Strontium elektrolysiert man ein Gemisch von Strontiumchlorid und Kaliumchlorid in einem Gußeisengefäß mit zwei Kohlenplatten als Anoden und einer Rathenau-Suterschen Berührungselektrode, d. h. einem in vertikaler Richtung ver-

schiebbaren Eisenstab von 1 cm Durchmesser am unteren Ende als Kathode. Durch passende Regulierung des Stromes wird die Schmelze von ihm allein flüssig gehalten und es scheiden sich an der Eisenkathode allmählich bei einer Stromdichte von 20—50 Amp./qcm die Strontiummetallschichten aus, die durch die Schmelze vor Oxydation geschützt werden. Ebenso läßt sich auch kaliumfreies Bariummetall gewinnen. **(B. Neumann** und **E. Bergve, Z. f. Elektrochem. 20, 187.)**

Erdalkalimetallverbindungen.

616. Literatur und Allgemeines über Calciumsulfat. Gipsbrennmodifikationen.

Deutschl. Gips $^1/_2$ 1914 E.: 40142; A.: 566547 dz.

Pedrotti, M., Der Gips. Wien 1901. — Höfer, Plastische Massen. Wien und Leipzig 1885. — Bernhard, Gipsabgüsse usw. Frankfurt a. M. 1903. — Müller, R., Untersuchungen über Gips. Berlin 1904. — Weber, M., Die Kunst der Gipsgießer und Bildformer. Leipzig 1898. — Uhlenhuth, E., Anleitung zum Formen und Gießen. Wien und Leipzig 1912. — Das kleine Gipsbuch (Verlag der Tonind.-Ztg.). Berlin 1903. — Glasenapp, M. v., Studien über Stuckgips, totgebrannten und Estrichgips. Berlin 1908. — Moye, A., Die Gewinnung und Verwendung des Gipses. Hannover 1908. — Derselbe, Der Gips (von E. Heusinger v. Waldegg). Leipzig 1906. In diesem Werke findet sich eine erschöpfende Angabe über die gesamte Fachliteratur S. 424ff.

Über die Wichtigkeit des Gipses für das wirtschaftliche Leben siehe **Tonind.-Ztg. 1918, 685.**

Über die verschiedenen Gipsarten und Brennmethoden, die Verwendung des Gipses usw. siehe **Ziegel, Kalk u. Zement 1910, 19.** Vgl. **D. R. P. 226076:** Herstellung von Gips.

Über den Gips, seine Eigenschaften und seine Verwendung in der Mal- und Anstrichtechnik berichtet **A. W. Keim** in einer Aufsatzfolge in der von ihm redigierten Zeitschrift **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 145.** Auf die Ausführungen des Verfassers bezüglich der einzelnen Gipssorten (Estrichgips usw.) und ihrer Verwendung als Farbenverschnitt in der Untergrundtechnik, über die Härtungs- und Dichtungsmittel des Gipses, und schließlich über Erkennung und Nachweis des Gipses sei besonders verwiesen.

Über Gipsabgüsse, Verzögerung und Beschleunigung des Abbindens usw. siehe **[618]** und **Bd. II [544].**

In **Tonind.-Ztg. 1911, 1609** stellt **Lautensack** die verschiedenen Verwendungsarten des Gipses zusammen, die auf seiner Feuerfestigkeit, seiner schalldämpfenden Wirkung und seiner Widerstandsfähigkeit gegen Nässe nach der entsprechenden Behandlung mit heißem Leinöl, einer Mischung aus Wachs und Terpentin u. dgl. beruhen. Zur direkten Umkleidung von Eisen darf Gips nicht verwendet werden, da sein Schwefelsäuregehalt die Rostbildung unterstützt.

B. Kerning weist in **Tonind.-Ztg. 39, 755** darauf hin, daß Gips schon bei 1000°, Kalkstein jedoch erst bei 1300° das Mauerwerk anzugreifen beginnt. Gips kann somit dem Schamotteziegel durch Schwefelsäurebildung gefährlich werden (siehe unten).

Das Calciumsulfat findet sich in der Natur wasserfrei als Anhydrit, mit 2 Mol. Krystallwasser rein als Alabaster, krystallisiert als Marienglas, in unreiner Form weitverbreitet als Gipsstein. — Über Bariumsulfat und seine Gewinnung siehe **[706].**

Zwischen gutem Gipsstein und Anhydrit steht das Mineral Lenzin, das bei einem Härtegrad von 2—3 Graden 34,3—38,6% Kalk, 41,1—55,2% Schwefelsäure, 6—16% Wasser und 1—4% säureunlösliche Stoffe enthält. Verwendet wurde es als Verdünnungs- und Beschwerungsmittel an Stelle des Schwerspates und als Düngemittel, zu dem es sich darum besonders eignet, da es wegen seines großen Gehaltes an schwerlöslichem Gipsanhydrit nicht so leicht löslich ist, wie der Gips selbst. **(Tonind.-Ztg. 39, 68.)**

Die Löslichkeit des Gipses in Wasser ist sehr gering, nach **Kohlrausch** bei 18° 2023 mg im Liter, wobei jedoch die Korngröße des Materiales in Rücksicht zu ziehen ist. Zusatz von Säuren oder Salzen mit Ausnahme von Sulfaten oder Calciumsalzen erhöht die Löslichkeit; in konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Gips bei 25° zu 3,5%. Geringe Mengen Phosphorsäure in Form einer Lösung von 230 g P_2O_5 in 1 l Wasser erhöhen die Löslichkeit des Gipses in dem Maße, als die Konzentration der Säure steigt, erheblich. Man erreicht bei den genannten Mengenverhältnissen eine ungefähr viermal so große Löslichkeit des Gipses als bei Verwendung reinen Wassers. Bei weiterer Steigerung der Konzentration nimmt die Löslichkeit allmählich ab. **(W. C. Taber,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 409.)**

Sog. löslicher Anhydrit, den man aus dem gefällten $CaSO_4 \cdot 2$ aq durch Erwärmen auf 60—90° im Vakuum über Schwefelsäure oder aus gebranntem Gips mit viel kochendem Wasser erhält, nimmt im Gegensatz zu dem natürlichen, schwer mit Wasser reagierenden Anhydrit rasch Wasser auf und erhärtet. Das Halbhydrat $2\,CaSO_4 \cdot H_2O$ entsteht aus Gipssteinpulver beim Erhitzen auf mehr als 107°.

Erhitzt man Gipsstein auf 130°, so entsteht ein Gemenge dieses Halbhydrates mit etwas Anhydrit, der sog. Stuckgips, der mit Wasser angerührt unter Wärmeentwickelung innerhalb

8—10 Minuten das Dihydrat rückbildet und steinartig erhärtet, worauf die Verwendung des Stuckgipsmehles zu Form- und Modellzwecken beruht. Stuckgips ist demnach natürlicher Gips ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$), dessen Wassergehalt durch Erhitzen in einem besonderen Ofen, der die Zufuhr von Kühlluft gestattet, bis zu dem bestimmten Wert herabgesetzt wird, von dem das Bindevermögen des Stuckgipses abhängt. **(A. Dumas, Genie civil 1906, 68.)** Erhitzt man den Gipsstein höher, so entsteht der mit Wasser langsamer aber zu größerer Festigkeit erhärtende wasserfreie Estrichgips, ein Gemenge zweier Anhydritmodifikationen mit basischem Calciumsulfat.

Über einen Fall der Bildung von Estrichgips bei Temperaturen von 107—120° (gewöhnliche Bildungstemperatur erst oberhalb 500°) im Destillationskolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik berichtet **Rohland in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2415.** Vgl. die gegenteiligen Anschauungen von **J. d'Ans, ebd. 1907, 361.**

Der Estrichgips steht in der Art des Abbindens dem Portlandzement näher als dem Stuckgips und hat nach **M. Glasenapp** so vorzügliche, noch zu wenig gewürdigte hydraulische Eigenschaften, daß er als einer Art weißer Zement mehr als bisher zur Herstellung architektonischer Verzierungen herangezogen werden müßte. **(Tonind.-Ztg. 1908, 1148, 1197 u. 1230.)**

Zusammengefaßt erhält man also: Bei 130° den noch wasserhaltigen gewöhnlichen Stuckgips, bei 190° resultiert der entwässerte Stuckgips, bei etwa 500° der Estrichgips und bei Rotglut der totgebrannte Gips.

Zur vollständigen Entwässerung von Gips sind bei 120° 18 Stunden, bei 146° nur 2 Stunden erforderlich, während sich die Bildungstemperatur des Estrichgipses über das ganze Temperaturgebiet von 5—600° erstreckt. **(A. Moye, Tonind.-Ztg. 1907, 782.)**

Zur Umwandlung des Anhydrits in Estrichgips brennt man ihn bis zur teilweisen Zersetzung des Calciumsulfates genügend lange bei 1150° und erhält so genügende Mengen des für die Erhärtung nötigen basischen Sulfates in der Masse. **(M. Glasenapp, Tonind.-Ztg. 1909, 749.)**

Gips mit 20,25% Wasser verliert bis 500° 19,87% Wasser nnd ist bei 900° wasserfrei. Dieses wasserfreie Calciumsulfat bleibt im trockenen Luftstrom erhitzt, bis 1200° unverändert und zerfällt dann in Calciumoxyd und Schwefeltrioxyd, letzteres weiter in Sauerstoff und Schwefeldioxyd. **Bd. IV [80].** Bei 1360° beginnt das Sulfat unter Zersetzung zu schmelzen. In Gegenwart von Kieselsäure oder Eisenoxyd ändern sich die Zersetzungstemperaturen; wichtig ist, daß das aus Calciumsulfat und Eisenoxyd gebildete Calciumferrit CaFeO bei 1250° flüssig wird und Calciumsulfat zersetzt. Daraus erklärt sich, daß ein basisches Ofenfutter um so rascher verschlackt wird, je basischer (eisenreicher) eine Schlacke ist, während Schlacken von mittlerem Kieselsäuregehalt das Futter weniger rasch angreifen. **(H. O. Hofman** und **W. Mostowitsch, Sprechsaal 1909, 219.)**

Die verschiedenen Produkte verhalten sich gegenüber Wasser völlig verschieden, sie „binden" in dem Maße langsamer ab, als bei ihrer Herstellung hohe Hitzegrade angewendet wurden. Der totgebrannte Gips erhärtet mit Wasser nicht mehr, erfährt jedoch bei langer Einwirkung von Feuchtigkeit, ebenso wie der in der Natur vorkommende krystallwasserfreie Gipsstein „Anhydrit" eine Umwandlung in gewöhnlichen Gipsstein. Das Erhärten der beiden mit Wasser angerührten gebrannten Gipsarten läßt sich durch Zusatz katalytisch wirkender Salze oder Kolloide beschleunigen oder verzögern. **[618.]**

Zum Brennen („Kochen") auf Stuckgips bedient man sich flacher Eisenkessel, in denen das Gipssteinmehl ständig gerührt und allmählich auf höchstens 180—200° erhitzt wird; der Estrichgips wird in Schacht- oder Ringöfen erbrannt.

Ein Verfahren zum Brennen von Estrichgips und Stuckgips im Drehrohrofen mit Gleichstrombetrieb mit Verwendung der Estrichgips-Brennabgase zum Betriebe des Stuckgipsdrehrohrofens ist in **D. R. P. 287 301** beschrieben.

Vgl. die Methode zum ununterbrochenen Brennen von Gips in Drehtrommeln unter Vorwärmung des grob gebrochenen Gipses vor seiner weiteren Zerkleinerung. **(D. R. P. 273 025.)**

Ein Verfahren zur Erzielung eines Gipses von bestimmter Bindedauer, gekennzeichnet durch die Anwendung einer unveränderlichen Wärmequelle, die man auf unveränderliche Gipsmengen während einer bestimmten Zeitdauer einwirken läßt, so daß eine bestimmte Hydratzwischenstufe erreicht wird, ist in **D. R. P. 184 108** beschrieben.

Um beim Brennen des Gipses Überhitzung zu vermeiden, arbeitet man unter hohem Vakuum bei Temperaturen von 90—150° und saugt den entweichenden Wasserdampf ab. **(D. R. P. 323 522.)**

Nach **E. P. 163 468** führt man das natürliche oder künstliche wasserhaltige Calciumsulfat kontinuierlich in ein 190—215° heißes Druckgefäß ein, wodurch ohne Dampfzufuhr genügend Dampf gebildet wird. Die Kondensation des letzteren muß ebenso wie das Wiederauskrystallisieren des Sulfates verhindert werden.

Ein Verfahren zum Erbrennen von langsam bindendem Stuckgips aus Gipssteinkörnern bestimmter Größe in besonderer Apparatur ist in **D. R. P. 301 932** beschrieben.

Zur Herstellung von bindefähigem Gips unter Ausschluß des Brennens erhitzt man das Rohmaterial beliebiger Herkunft (Gips oder Calciumsulfat) mit Wasser oder Salzlösungen über 100°, entwässert ihn so und trocknet die nach Trennung von der Flüssigkeit erhaltenen Krystalle bei Temperaturen nicht unter 80°. Außer den genannten Ausgangsstoffen lassen sich auch Bruchstücke von Gipsformen oder der Abfallgips chemischer Prozesse verarbeiten. **(D. R. P. 151 462.)**

Zur Gewinnung von Calciumsulfat, das nach dem Formen und Erhärten bessere Politur annimmt als ein Gemenge von Gips und Kalk, glüht man trockenes mit der zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge Schwefelsäure vermischtes Kalkhydrat. **(E. P. 2566/1883.)**

617. Gipserzeugnisse (Dielen, Estrich, Platten usw.).

Über Gips als Baustoff berichtet **E. Mann** in **Tonind.-Ztg. 40, 102.**

Die Haupterzeugnisse der amerikanischen Gipsindustrie wie sie **A. Moye** in **Tonind.-Ztg. 36, 1323** aufzählt, sind: Reiner schnell bindender Stuckgips (plaster of Paris), langsam bindender Stuckgips mit Retarder (Salzzusätze), genannt cement plaster, Stuckgips mit Salzzusätzen und Fasern (wall plaster), Gipszemente (hard finish plasters), Gips für Feinputz (finishing plaster and ready finish), Düngegips (land plaster) und Feuerschutzgipsdachplatten (pyrobar gypsum tiles). Überdies werden in Amerika niedrige leichte Bauten aus Wänden errichtet, die man durch Anwerfen von Gips auf Holzleisten herstellt.

Zur Herstellung der Cement plasters erhitzt man den örtlich natürlich vorkommenden Gipsschlamm oder Gypsit zur Vertreibung des Krystallwassers, vermischt das Produkt mit Sand und verwendet es an Stelle von Kalkmörtel als Wandbewurf. Es eignet sich zu diesem Zweck, da es neben dem Calciumsulfat erhebliche Mengen von Magnesiumcarbonat, Kieselerde, Eisenoxyd und Tonerde enthält. **(S. Bailey,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 2066.)**

Über die Verwendung des Rohgipssteines, besonders des Anhydrits als äußerst widerstandsfähiger Baustein, der im Mittelalter zur Aufführung großer Bauten diente, heute jedoch kaum mehr Beachtung findet, und über die Verbindung dieser Gipssteine nicht mit Portlandzement-, sondern mit Gipsmörtel, siehe **K. Reinhold, Tonind.-Ztg. 36, 1177.**

Die Herstellung billiger feuersicherer Decken beschreibt **H. Grunwald** in **Tonind.-Ztg. 36, 1506.**

Über die aus Gips bestehende Duroplatte und ihre Verwendung als Baustoff siehe **A. Seimert, Tonind.-Ztg. 40, 76.**

Die Erzeugung glänzender Gipsplatten ist in **Tonind.-Ztg. 1917, 842** beschrieben.

Nach **J. Seidenstricker,** Ref. i. **Chem.-Ztg. 1912, 361** eignet sich zur Herstellung von Gipsdielen am besten ein Gemenge von 1 Tl. Kesselstuckgips, 3 Tl. gesiebter und gereinigter Kohlenschlacke und 1,5 Tl. Wasser.

Zum Schutze von Gipsdielen gegen Feuchtigkeit bestreut man sie nach **D. R. P. 74 683** mit einer Zement-Sandmischung, vereinigt je 2 Schichten miteinander durch Pressen und tränkt die Dielen schließlich mit Wasserglaslösung.

Nach **Lautensack, Tonind.-Ztg. 1911, 1609** ist ein ausgezeichnetes Härtungsmittel für Gipsestriche wässerige Kupfervitriollösung.

Auch durch Tränkung eines gebrannten Gemenges von 6 Tl. gebranntem Gips und 1 Tl. frischgelöschtem Kalk mit Zink- oder Eisensulfat sollen die Platten marmorartige Härte und Festigkeit erhalten. Nach **Julhé,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 637** ersetzt ein mit Eisenvitriollösung getränkter und nach dem Trocknen mit Leinölfirnis überstrichener Gipsestrich vollkommen eichene Täfelung.

Der sog. Estrich der Alten bestand nach Untersuchungen von **Artus** aus 4 Tl. gebranntem Gips, 1 Tl. ungebrannten Gipsstücken oder statt dessen kohlensaurem Kalk oder Dolomitstückchen und 1 Tl. Sand. Statt die Masse mit Wasser angeteigt zu gießen, empfiehlt es sich, verdünnte Leim- und Alaunlösung zu verwenden. **(Polyt. Notizbl. 1870, Nr. 9.)**

Über Gipsdielen als Schalldämpfer berichtet **M. Neuhaus** in **Tonind.-Ztg. 40, 228.** Vgl. **ebd. 1916, 670.**

Um Gipsdielen größere Haltbarkeit zu verleihen, mengt man dem Gipsbrei Fasern bei. Hierzu verwendete man früher fast ausschließlich Cocosfasern, die sich im Preise jedoch so hoch stellten, daß man sie durch Holzwolle, Schilf und Rohr zu ersetzen versuchte. Alle diese Stoffe besitzen jedoch den Nachteil des Schrinkens, d. h. des Zusammenziehens, wodurch das Gipsprodukt an Festigkeit verliert. Ein besserer Ersatz ist die sog. Alfafaser (mexikanischer Sisalhanf). **(Tonind.-Ztg. 37, 1248.)**

Über die Herstellung von Gipsplatten mit Pappeinlagen siehe **D. R. P. 75 566.**

Die Fabrikation der Gipsdielen mit Hanfstängeleinlage ist in **Tonind.-Ztg. 39, 185** beschrieben.

Über Fabrikation der Gipsdielen aus geringwertigem, grauem Gips, gehacktem Stroh, Schilfrohr, Werg u. dgl. siehe **Techn. Rundsch. 1908, 555.**

Zur Herstellung von Scheidewänden oder Isolierdecken versieht man die Wand zunächst mit einer auf vorher eingeschlagenen Haken angebrachten Drahtspannung aus gutdurchglühtem Draht, hängt dann den Mörtelträger (Cocosfaser oder Schilfrohrgewebe) an, bringt eine zweite Drahtspannung über diese Schicht und bewirft nun das System mit einem Gipsmörtel unter Zusatz von Koksasche oder Kalk und Sand. Dieser Bewurf haftet an dem beiderseits durch Drahtwände geschützten Träger rissefrei fest und man erhält Wände, die schallsicher sind und von nicht geschulten Arbeitern ausgeführt werden können. **(D. R. P. 159 484.)**

Zur Herstellung von verputzfähigen Gipsplatten und Gipsdielen tränkt man die Platten mit heißem Teer und bestreut sie vor dem Trockenwerden mit einer zum Festhalten des Mörtels genügenden Menge Sand. **(D. R. P. 322 132.)**

618. Formgips, Gipsmörtel; Verzögern, Beschleunigen des Abbindens; Härten.

Beim Abbinden des Stuckgipses entsteht unter der Einwirkung des Wassers auf das Halbhydrat $CaSO_4 \cdot 1/_2 H_2O$ und das erste Anhydrid, das sich bei 130—200° und darüber bildet, dessen übersättigte Lösung aus der das Dihydrat auskrystallisiert. Das Erhärten und Abbinden des Stuckgipses beruht auf der Verfilzung und dem Verwachsen der Dihydratkrystalle und ist demnach erst beendet, wenn die Umsetzung zu Dihydrat völlig erfolgt ist. Wirklich totgebrannter Gips, der bei kurzer Erhitzung auf 400—750° oder bei längerer Einwirkung niedrigerer Temperaturen erhalten wird, kann daher, weil die Dihydratbildung nicht mehr möglich ist, auch nicht abbinden. Unter 300° gebrannter Gips ist nur ein Langsambinder und keineswegs totgebrannt, da seine Erhärtung je nach der Temperatur des Brandes immer noch nach 1—30 Minuten erfolgt. **(M. Glasenapp, Tonind.-Ztg. 1908, 1148, 1197** u. **1230.)**

Nach **D. R. P. 237 802** wird Formgips, den man durch Kochen des Rohgipssteinmehles in Kesseln bei 130—170° gewinnt, wobei nur ein Teil des Krystallwassers entweichen kann, in verbesserter Form erhalten, wenn man das Rohprodukt vor dem Kochen mit Lösungen von Leim, Borax oder Alaun behandelt. Der Gips verliert dadurch die Neigung Blasen zu werfen, wird härter und dichter. Dieses Produkt dient zur Ausführung der gewöhnlichen Stuckarbeiten, während für feinste Arbeiten das Gipsmehl nach dem Kochen gemahlen und abermals verkocht wird, wodurch der beste Formgips gewonnen wird.

Über die Verarbeitung des Marmorzementes, früher Alaungips oder Gipszement genannt, der eigentlich nur ein doppelt gebrannter Gips mit Alaunzusatz ist, und über seine Verwendbarkeit, jedoch nur an Stellen, die nicht dauernder Nässebeanspruchung ausgesetzt sind, siehe **Baumat.-Markt 11, 611.**

Die Bedingungen zur Herstellung eines normalen Gipsmörtels sind in 8 Punkten in einer größeren Arbeit von **Lorenz und Tiemann, Zeitschr. f. Bauwesen 1877, 113** zusammengefaßt.

Blasenfreie Gipsgüsse erhält man, wenn man zum Anrühren des gebrannten Gipses entlüftetes Wasser verwendet. **(D. R. P. 63 569.)**

Gips erhält seine größte Festigkeit bei einer Temperatur des Anmachewassers von 0° und zugleich verringert sich die Dauer der Gießzeit. Die Festigkeit wird weiter durch Anwendung von destilliertem Wasser gesteigert, das überdies die Abbindezeit wesentlich herabsetzt. **(Mendheim, Tonind.-Ztg. 1906, 799.)**

Die beste Abbindung der Gipsmörtel erzielt man, wenn man den Gips mit 3—5proz. wässeriger Gipslösung zu einer steifen Paste rührt. **(C. L. Haddon, Zentralbl. 1920, IV, 643.)**

Über Versuche mit Gipsmörteln, Einfluß der Mahlfeinheit, Aufsaugefähigkeit, das Ölen der Formen und das Alter des Estrichgipses bzw. der Mörtel auf Abbindefähigkeit, Druck- und Zugfestigkeit der Produkte siehe **M. Gary, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1904, 50.**

Zur Bereitung von dichten Stuckgipskörpern aus chemisch gefälltem und dann gebranntem Gips verwandelt man das aus überfeinen Teilchen bestehende Pulver durch Stampfen oder Schlagen in ein schwereres, gröberes Material, so daß beim folgenden Anteigen mit Wasser keine mikroskopischen, das Zusammenhaften der Moleküle verhindernden Lufträume entstehen können. **(D. R. P. 173 382.)**

Der zum Bau der großen ägyptischen Pyramiden angewendete Mörtel hatte nach **Wallace** die Zusammensetzung: 92,83 Tl. wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk, 4,63 Tl. kohlensaurer Kalk, 1,66 Tl. kohlensaure Magnesia, 0,24 Tl. Tonerde nebst Spuren von Eisen, 0,88 Tl. Kieselerde, 0,07 Tl. hygroskopisches Wasser; bestand demnach der Hauptsache nach aus Gips. **(Dingl. Journ. 211, 75.)** — Über altrömische Mörtel siehe **D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 40.**

Zur Herstellung einer Gipsmasse, die zur Trocknung der Luft für hüttenmännische Zwecke dienen kann, rührt man gebrannten Gips mit einer kaltgesättigten Kochsalzlösung an, läßt erstarren, entsalzt den Gipskörper unter Anwendung von gipsgesättigtem Wasser und trocknet ihn bei 120° mit heißer Luft. Die erhaltenen Platten oder Formkörper sind besonders befähigt das Wasser aus dem zu trocknenden Gase aufzunehmen. **(D. R. P. 236 549.)**

In **Chem.-Ztg. 1912, 862** berichtet **M. v. Glasenapp** über die verschiedenen Mittel, die zur Verzögerung des Abbindens von Gips verwendet werden. Zweckmäßig ist es, langsam bindenden Stuckgips und schneller bindenden Estrichgips miteinander zu verwenden, und zwar empfiehlt es sich, für den langsam bindenden Teil einen bei etwa 300° gebrannten Gips zu benützen, der mit Wasser zu gleichen Teilen verrührt wird. Oder man verlängert die Dauer des Abbindens durch Mischen z. B. von 40 g totgebranntem Gips mit 60 g einer 2proz. Alaunlösung und erreicht dadurch zugleich höhere Festigkeit und größere Härte. Andererseits ist es nötig, um einen schnellbindenden Estrichgips zu erhalten, den Rohstein bis zum Glasigwerden zu brennen (etwa bei 1200—1300°); beim Abbinden entsteht dann neben Gipsdihydrat ein Kalkhydrat, das an der Luft allmählich eine Kruste von kohlensaurem Kalk bildet. Zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit brennt man 80 Tl. Stuckgips und 20 Tl. weißen Ton 10 Stunden bei 1200° und erhält durch Anrühren mit Wasser eine sehr langsam erhärtende Masse, die nach etwa einer Woche fest wird und im Laufe der Zeit Steinhärte erreicht.

Nach **Casentini, Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1452** verzögert eine gesättigte Boraxlösung, je nach der Wassermenge, mit der man sie verdünnt, das Abbinden des Gipses, und zwar bei einer Ver-

dünnung mit 8 Vol. Tl., um 50 Minuten mit 4 Tl., um 3—5 Stunden mit 2 Tl., um 7—10 Stunden und mit 1 Vol. Tl. Wasser um 10—12 Stunden.

Nach **C. Puscher** verzögert auch ein Zusatz von 2—4% fein gepulverter Eibischwurzel zu der Gipsmasse das Abbinden und Erhärten des Gipses erheblich. Durch einen Zusatz von 8% dieses Pflanzenschleimes kann man das Hartwerden des Gipses noch länger verzögern und man erhält eine völlig veränderte besonders zur Herstellung von Rahmen, Dominosteinen und Schachfiguren, Würfeln, Dosen usw. geeignete leicht bearbeitbare Masse. **(Dingl. Journ. 191, 344.)**

Ein langsam bindender, politurfähiger und wetterfester Baustoff wird nach **D. R. P. 113 877** erhalten, wenn man ein Gemisch von 1500 g Borax und 150 g Magnesia erwärmt und der erkalteten Masse 75 kg Gips zusetzt. Dieses Gemenge wird ebenso wie Zement mit reinem Wasser unter Zufügung von Sand, Marmorstaub u. dgl. verarbeitet, doch ist Sandzusatz nicht anzuempfehlen, wenn starke Politurfähigkeit verlangt wird.

Um das Abbinden von Gips zu verzögern setzt man ihm nach **D. R. P. 198 100** vor oder nach dem Brennen zwischen 0,1 und 1% eines Alkaliphosphates zu. Die Verzögerung des Abbindens beträgt das Doppelte bis Vierfache der sonstigen Zeit. Ein ohne Zusatz in $7^1/_2$ Minuten abbindender Gips bindet bei Zusatz von 0,1% (weiter bis 0,7%) saurem Natriumammoniumphosphat erst in 2 bzw. 19, bzw. 25, bzw. 31 Minuten ab.

Nach **Cramer, Chem.-Ztg. 1912, 362** verzögert ein Zusatz von Seifenwasser das Abbinden des Gipses erheblich.

Die aus Gips, Kreide und Leim bestehende Gußmasse, die man zur Herstellung von Bilderrahmen, Ornamenten und Figuren benützt, erhärtet trotz verschiedener Zusätze (Alaun, Bleizucker) erst in etwa 7 Stunden. Nach **D. R. P. 60 723** soll die Erhärtung dieser Massen bedeutend schneller vor sich gehen, wenn man ihnen Alkalisulfate oder -bisulfate oder -carbonate, besonders aber Chromalaun zusetzt oder die Formen mit Leinwand auskleidet, die mit Lösungen dieser Salze getränkt ist. Dadurch erreicht man zu gleicher Zeit, daß die oberflächlichen Schichten der Masse von den Salzen kaum durchdrungen werden, was besondere Wichtigkeit für die ev. folgende Vergoldung besitzt.

Um Gips bloß zu härten, ohne ihm wasserdichte Eigenschaften zu verleihen, genügt es, dem Gipsbrei nach **Farbe und Lack 1912, 386** eine konzentrierte Glaubersalzlösung zuzusetzen. Diese Masse erstarrt dann zu einer steinharten Komposition, doch hat der Zusatz den Nachteil, daß er auch das Abbinden des Gipses beschleunigt; wenn man daher nur härten will, genügt es, den fertigen Gipsgegenstand mit konzentrierter Glaubersalzlösung zu überstreichen, solange der Gips die Lösung aufnimmt.

619. Gipsmörtelzusätze, Anhydritmörtel, Stuckgipsmassen.

Zur Herstellung von Gipsmörtelrohstoff setzt man ihm während der Fabrikation (Erhitzen bis zu 200°) geringe Mengen von rohem oder gebranntem Kalk, Traß oder kohlensaurem Baryt zu und bereitet das Material so für die Verwendungsverhältnisse bestimmter Gegenden vor. **(D. R. P. 226 076.)**

Estrichgips wird durch Zusatz von 5—10% Kalkhydrat nicht wesentlich beeinflußt, während mehr wie 10% die Zugfestigkeit stark vermindern. Jedenfalls erhält man durch Kalkhydratzusatz nicht die guten Festigkeitsergebnisse, die mit hochgebranntem Estrichgips erreicht werden, bei dem sich basisches Sulfat gebildet hat,wobei allerdings die Brenntemperatur eine gewisse Höhe nicht überschreiten darf. **(M. Störmer, Tonind.-Ztg. 37, 1094.)**

Zur Herstellung eines Gipsputzmörtels mischt man gleiche Teile Stuckgipsbrei mit einer Mischung von 3 Tl. Sägemehl und 1 Tl. Kalkbrühe, die man längere Zeit sich selbst überließ. Der Mörtel wiegt leichter als Sandgipsputz und zeigt bessere Wärmeisolationsfähigkeit als dieser. **(D. R. P. 329 944.)**

Eine Formmasse erhält man nach **A. P. 1 409 939** aus mit Kalk und Wasser erhitztem Calciumoxychlorid und folgendem Zusatz von Gips.

Zur Herstellung von Formgüssen verwendet man ein Gemenge von Gips und 15—30% gebranntem Magnesit und tränkt die geformte Masse mit Zinksulfat oder, wenn ein gelbbrauner Ton gewünscht wird, mit Eisenvitriol. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 638.)**

Sehr harte, zementartige Gipsgüsse erhält man durch Verarbeitung von bei etwa 200° gerösteten, vorher mit Wasserglas und Pottasche imprägnierten Gipskörnern; soll der Zement langsamer erhärten, so wird der Lösung noch schwefelsaures Kali hinzugesetzt. **(N. Erf. 1869, Nr. 19.)**

Marmorputz wird nach **D. R. P. 77 614** hergestellt aus Gips unter ev. Zusatz von Weißkalk, verdünnter Alkalisilicatlösung und Wasser, das längere Zeit mit Zink in Berührung war.

Um Gipsgegenstände politurfähig zu machen, setzt man der Gipsmasse Graphit oder Talk oder eine Mischung beider Stoffe zu, gießt, trocknet und poliert **(D. R. P. 80 650).**

Zum Nutzbarmachen von gebranntem Gips oder gipshaltiger Ware wird er erhitzt und nach **D. R. P. 117 960** noch heiß mit schwefelsäurehaltigem Wasser benetzt.

Um Estrichgips zu verbessern und totgebrannten Gips wieder verwendbar zu machen, um ferner die Zugfestigkeit des Gipses zu steigern und deren Zunahme nach 28 Tagen im Verhältnis 1 : 3 zu bewirken, setzt man dem Gips 0,25% Kaliumbisulfit zu. Der bei Rotglut erbrannte Estrichgips, der die Eigenschaft des langsamen Abbindens bei geringem Wasserverbrauch besitzt, wird dadurch doppelt so hart wie vorher. **(D. R. P. 160 060.)**

Zum Hydratisieren von Anhydrit oder totgebranntem Gips befeuchtet man die gemahlenen Stoffe mit soviel Wasser, als dem herzustellendem Gips zukommt, fügt ferner Keime von dem gewünschten Gipsprodukt und weiter Kochsalz oder andere Katalysatoren zu und preßt die Masse in Formen, und zwar unter einem Druck von 1500 kg pro qcm, zur völligen Umwandelung in Gips nach 12 Stunden oder unter einem Druck von 300—400 kg, wenn man ein Gemenge von Gips und Anhydrit erhalten will. **(D. R. P. 194 316.)**

Zur Bereitung von Gipszement sintert man ein Gemisch von natürlich vorkommendem Anhydrit mit 73,5% Kalkstein oder Kreide und mahlt das Produkt. **(Ber. 1874, 134.)**

Zur Herstellung eines in wenigen Stunden gut erhärtenden Mörtelstoffes, aus dem allein auch nach 30 Stunden erst schwaches Abbinden zeigenden Anhydrit, vermahlt man ihn mit 2,5% Calciumhydroxyd oder Portlandzement, Kalk, Schlackenzement oder auch Bausteinabfall, soweit diese Putz- und Mörtelschutzmassen noch freies Kalkhydrat enthalten. Die Abbindung der Masse erfolgt in 4 höchstens 7 Stunden, und gegossene Stücke zeigen dann nach 24 Stunden eine Zugfestigkeit von 7—8 kg/qcm, die sich nach 28 Tagen bis auf 30 kg/qcm erhöht. **(D. R. P. 312 239.)**

Dasselbe Resultat erzielt man nach **F. Hartner, Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 175,** wenn man den Anhydrit äußerst fein mahlt.

Druckfestigkeitsproben mit diesem Leukolith, der besonders schnell erhärtet, wenn man ihm etwas Kalk oder Zement zusetzt, ergaben bei Abwesenheit von Sand 450 kg/qcm und darüber. **(H. Sachse, Tonind.-Ztg. 44, 1017.)**

Ein Anhydritmörtel erhält nach **Norw. P. 33 114** einen Zusatz von alkalischen Stoffen.

Nach **Arrondelle,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1858, 227** kann man den zum Gießen von Gegenständen verwendeten Gips geschmeidiger und fester machen, wenn man ihn statt mit Wasser, mit einer wässerigen Lösung von 2 Tl. Gelatine und 1 Tl. Ammoniakalaun in 100 Tl. Wasser anrührt. Die Form wird dann zunächst mit diesem dünnen Gipsbrei bestrichen, worauf man auf die feuchte Schicht ein Gewebe auflegt, dann wieder mit Gips überstreicht, abermals mit Gewebe bedeckt usf.

Zur Herstellung einer Trockenstuckmasse vermischt man nach **D. R. P. 49 677** einen Kleister von Eibischwurzel- und Kastanienmehl mit gleichen Teilen fein gesiebter Sägespäne und Stuckgips zu einem dicken Brei, den man in Formen etwa 3—4 mm stark aufträgt und mit einer in die Masse eingedrückten präparierten Leinwandeinlage verbindet.

Zur Gewinnung von Stuckgips besprengt man den im Dampf oder Wasser erhitzten und dann getrockneten Gips noch heiß mit Leimwasser, Borax- und Alaunlösung im Gemenge oder einzeln und setzt dem nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zu mahlenden Produkt behufs Regelung der Abbindezeit Kalk zu. **(D. R. P. 229 698.)**

Zur Herstellung von glänzendem Gipsstuck vermahlt man Gips oder Kalk nach **D. R. P. 80 326** mit eiweißhaltigen Stoffen in trockenem oder nassem Zustande, setzt noch Gips zu und formt.

Eine mörtelartige Masse, die sich wegen ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit besonders zum Verputzen von Wänden eignet, erhält man nach **D.R.P. 69 874** durch Verkochen von Sulfitcelluloseablauge mit Leim und Verrühren des erkalteten Gemenges mit Gips, Faserstoffen und Sand oder Marmor- oder Schieferpulver.

Zur Herstellung von Gipsgegenständen mischt man dem Gips nach **D. R. P. 84 339** eine geringe Menge Melasse oder Kartoffelschlempe zu, wodurch sein Erstarren verzögert, leichtes Herstellen der Formen ermöglicht und bequemes Herauslösen der Formstücke erzielt wird.

Zur Herstellung künstlicher Zierstücke für Möbel gießt man eine Mischung von weißem Marmorzement und Gips, der man zur Erhärtung und zur leichteren Verbindung mit Holz Melasse und Dextrin zugesetzt hat, in Leimformen. **(D. R. P. 135 055.)**

Über den weißen Zement **Timofejews,** der aus Stukkaturgips besteht, dem $^1/_{40}$ bis $^1/_{20}$ Tl. seines Gewichtes von einer Mischung gleicher Gewichtsteile Wasserglas und Säuredextrin zugesetzt ist, siehe **M. v. Glasenapp, Chem.-Ztg. Rep. 1909, 161.**

Nach **D. R. P. 65 263** setzt man der Masse, um politurfähige Gipsabgüsse zu erhalten, vor dem Abbinden oder vor dem Erhärten Erdöl oder auch konzentrierte Salzlösungen zu, denen der Gips bei der kurzen Einwirkungszeit kein Wasser zu entziehen vermag.

Zur Herstellung einer Trockenstuckmaße setzt man einer Mischung von Gips, Kreide, Gelatine und Wasser während des Abbindens soviel einer Emulsion von Paraffin oder Fett und Ricinusölsulfosäure oder einem anderen wasserlöslichen Öl zu, und fügt weiter noch Harz oder venezianischen Terpentin bei, daß nach dem Abbinden eine Wasser nicht mehr ansaugende Masse entsteht. Eine derartige auf dem Kalk- oder Zementverputz der Decken oder Wände festhaftende Masse erhält man z. B. durch Verkneten von 1 Tl. einer Emulsion aus 30 Tl. Paraffin, 20 Tl. Türkischrotöl, 20 Tl. Gelatine und 80 Tl. Wasser mit 2 Tl. Gips oder Kreide. **(D. R. P. 184 109.)**

Zur Herstellung einer Modelliermasse, die nach 1—2 Tagen erhärtet und dann Gipshärte, jedoch größere Widerstandsfähigkeit zeigt als Gips, mischt man 0,4 Tl. Kreide mit 0,5 Tl. gebranntem Gips und etwas Zinkweiß einerseits, ferner 0,33 Tl. Leinsamenaufkochung, je 0,2 Tl. Mohnöl, Lack und dünnen Leim mit 0,1 Tl. Kreide und etwas Zinkweiß und Gips andererseits und mischt diese beiden Massen vor dem Gebrauch im Verhältnis 2 : 1 oder 3 : 1. **(D. R. P. 187 754.)**

Zur Herstellung einer auf jedem Stoff (Holz, Glas, Kacheln), auch auf feuchten Wänden gut haftenden Stuckmasse, die sich bei Temperaturänderungen nicht ablöst, versetzt man ein Gemenge von Gips und kohlensaurer Magnesia nach **D. R. P. 201 809** mit einer Lösung von

Kautschuk in Benzol, ferner mit venezianischem Terpentin und Sichelleim. Man verdünnt mit Wasser, erhitzt bis zum Aufkochen und mischt die Gallerte mit Gips, der etwa 2% kohlensaure Magnesia enthält.

Eine Schwefel- bzw. Harzgipsmasse, die zur Herstellung abwaschbarer und bemalbarer Formgegenstände, ferner als Schwefelersatz in Schädlingsvertilgungsmitteln und als Zusatz zu gewissen Sprengstoffen dienen kann, brennt man Gips bei Gegenwart von Schwefel bzw. 2% Kolophonium oder einem anderen Harz. Bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk im Gips setzt man dem erhaltenen Produkt während der Mörtelbereitung etwa 1% Alaun zu. **(D. R. P. 147 895.)** Vgl. **Bd. II [550].**

620. Barium-(Strontium-)carbonat und -chlorid. Strontianrückstandaufarbeitung.

Deutschl. Witherit (Strontianit) $^1/_2$ 1914 E.: 17 235; A.: 6248 dz.
Deutschl. Bariumchlorid $^1/_2$ 1914 E.: 13 314; A.: 28 204 dz.
Deutschl. Strontiumcarbonat $^1/_2$ 1914 E.: —; A.: 1394 dz.

Die aus den natürlich vorkommenden Mineralien Baryt und Cölestin durch Schmelzen mit Soda, Kochen mit Ammoniumcarbonatlösungen oder Umsetzung mit Soda und Kohlensäure unter Druck gewinnbaren reinen Carbonate des Bariums und Strontiums bilden das Ausgangsmaterial für andere Verbindungen der Elemente, vor allem des Bariumoxydes, das seinerseits den Grundstoff zur Darstellung des Bariumsuperoxydes bildet und des Ätzstrontians, das mit Saccharose ein unlösliches Bistrontiumsaccharat bildet und so zur Melasseentzuckerung dient.

Zur Gewinnung von Bariumcarbonat reduziert man Bariumsulfat durch Glühen mit Kohle, laugt die Masse aus und verrührt sie mit soviel Melasse, daß ihr Zuckergehalt der vorhandenen Bariumoxydmenge entspricht. Durch Kochen wird das Bariumsaccharat ausgeschieden, in wässeriger Suspension kochend mit Kohlensäure gesättigt zur Entfernung von etwas gelöstem Saccharat mit Magnesia versetzt und filtriert. Die Bariumsulfhydratlauge, das Filtrat des Bariumcarbonats, wird dann zwecks Gewinnung der in der Melasse enthaltenen Kalisalze verkohlt und mit Wasser ausgelaugt. **(D. R. P. 41 154.)**

Zur Herstellung von Bariumcarbonat führt man die durch Reduktion von Schwerspat mit Kohle erhaltene Bariumsulfidmasse mit Natronlauge und Melasse in Bariumsaccharat über, das durch Kohlensäure in der Weise zerlegt wird, daß es beim Eindampfen und Verkohlen im Kohlensäurestrom in die entsprechenden Carbonate übergeht. **(D. R. P. 49 013.)**

Die Aufarbeitung des Barytausgangsmateriales mit Zucker über das Bariumsaccharat ist ferner in **D. R. P. 35 739** beschrieben worden.

Über die Fabrikation von Strontiumcarbonat aus Cölestin siehe **D. R. P. 1995, 26 241, 28 062** u. a.

Die Herstellung von Strontiumcarbonat aus Cölestin ist ferner in den Verfahren der **D. R. P. 31 668, 30 205** und **Ö. P. vom 17. Febr. 1884,** die Zerlegung des Strontiumcarbonates mit überhitztem Wasserdampf und die Gewinnung von festem Strontiumoxyd durch Erhitzen des primär gebildeten Hydrates bis nahe zu seinem Schmelzpunkt in **D. R. P. 30 327** beschrieben.

Zur Herstellung von Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat behandelt man letzteres bei Gegenwart von Kohlensäure mit äquivalenten Mengen Alkalicarbonat und freier Kohlensäure unter 8 Atm. Druck bei 175°. **(D. R. P. 120 317.)** Nach einer Verbesserung des Verfahrens setzt man Kochsalz oder andere das Strontiumsulfat lösende Salze zu, um die Umsetzung des Cölestins zu beschleunigen. **(D. R. P. 121 975.)**

Die Aufarbeitung der Strontianit-Zuckerfabriksrückstände auf Strontiumcarbonat durch Aufschließung mit Salzsäure, Ausfällung mit Kalkmilch und Aufarbeitung des Strontiumchlorides nach Abscheidung der Calciumchloridmutterlauge ist mit der zugehörigen Vorrichtung in **D. R. P. 83 013** beschrieben.

Zur Aufschließung einer schwerlöslichen Verbindung, z. B. zur Regenerierung der Melasseentzuckerungs-Strontianrückstände erhitzt man sie mit Salmiak auf 200—360° unter einem Druck von 3—10 Atm., treibt das überschüssige Reagenz mit den flüchtig gewordenen Körpern ab, trennt den Rückstand mit Wasser in einen löslichen und unlöslichen Teil und separiert aus diesen drei verschiedenen Produkten die Einzelbestandteile je nach ihrer Eigenart durch Fällung oder Sublimation. **(D. R. P. 84 290.)**

Zur Umwandlung von Strontiumsulfat in Strontiumcarbonat trägt man das Sulfat in die Lösung eines durch Kohlensäure zerlegbaren Alkalisalzes ein, leitet Kohlensäure durch die Flüssigkeit, filtriert das ausgeschiedene Carbonat ab und setzt nun Ätzkalk zu, um aus dem durch Kohlensäure zerlegten Alkalisalz bzw. dessen Säure ein mit Alkalisulfat sich umsetzendes Kalksalz zu bilden. Man trägt z. B. Strontiumsulfat in eine Lösung von Phenolnatrium ein, das durch Kohlensäure in freies Phenol und Natriumcarbonat gespalten wird. Dieses setzt sich mit Strontiumsulfat zu Natriumsulfat und Strontiumcarbonat um, man filtriert von letzterem und erhält durch Zusatz von Kalk zum Filtrat wieder Phenolnatrium, und zwar über das zunächst gebildete leichtlösliche Phenolcalcium. **(D. R. P. 131 566.)**

Zur Gewinnung von Strontiumcarbonat aus Rückständen setzt man das Material mittels Magnesiumchlorides um und erhält so Strontiumchlorid und Magnesiumoxyd, von denen das letztere nach der Isolierung zur Überführung des Strontiumchlorides in Strontiumcarbonat

dient, wobei wieder Magnesiumchlorid entsteht, das im Kreisprozeß zum Aufschließen neuer Rückstände dienen kann. Man kann auch Magnesiumoxyd und Strontiumchlorid in alkalischer Lösung mit Kohlensäure behandeln und so die Umsetzung zu Strontiumcarbonat und Magnesiumchlorid vollziehen. **(D. R. P. 150 543.)**



Zur Gewinnung von Bariumchlorid leitet man Chlorwasserstoffgas über das glühende Gemenge von Schwerspat und Kohle. **(D. R. P. 19 188.)**

Zur Verwertung von Calciumchloridlaugen und zur gleichzeitigen Gewinnung von Barium- und Strontiumchlorid aus den entsprechenden Sulfaten verschmilzt man z. B. Schwerspat mit 50% Kohle und 10% Calciumchloridlauge gemischt während 24 Stunden bei 900°, laugt das gebildete Bariumchlorid erschöpfend aus und entschwefelt die Lauge durch Einblasen von Luft (Umwandlung der Sulfüre in Hyposulfite) und folgendes Erhitzen der Flüssigkeit mit Calciumcarbonat zur Umwandlung der Hyposulfite in Sulfate. Die reinen Bariumchloridlaugen werden dann auf festes Salz oder Bariumnitrat verarbeitet. (Ref. in **Jahr.-Ber. 1889, 443.**)

Zur Herstellung von Chloriden der alkalischen Erden schmilzt man ihre Sulfate mit Magnesiumchlorid, kühlt die Schmelze plötzlich ab, um eine Umkehrung der Reaktion zu vermeiden, und entzieht dem gepulverten Produkt die in der Menge von 85—90% gebildeten Chloride, z. B. des Bariums oder Strontiums, mit Wasser. **(D. R. P. 243 074.)**

Zur Gewinnung von Bariumchlorid aus Schwefelbarium und Magnesiumchlorid bei gleichzeitiger Gewinnung reiner Magnesia vollzieht man die Umsetzung nach der Gleichung

$$BaS + MgCl_2 + 2\,H_2O = BaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S$$

in wässeriger Lösung im Autoklaven unter Druck und Erhitzung auf schließlich 133°, filtriert die Bariumchloridlösung von der Magnesia und dampft jene zur Trockne. Das Verfahren ist zugleich geeignet, die Abfallaugen der Kaliindustrie zu beseitigen. **(D. R. P. 186 738.)**

Bei der Herstellung von Bariumchlorid aus Bariumsulfid und Chlor wird die Anordnung so getroffen, daß die sekundäre Reaktion zwischen dem zunächst abgeschiedenen elementaren Schwefel und dem freien Chlor möglichst hintangehalten wird, so daß sich nur wenig Schwefelsäure bildet. **(A. P. 1 167 061.)**

Zur Herstellung von Bariumchlorid setzt man Bariumcarbonat mit konzentrierter Calcium- oder Magnesiumchloridlösung um und erhält so bei 200° ein etwa 83% Chlorbarium und 17% Magnesia oder Kalk enthaltendes Gemenge, das durch Behandlung mit Wasser leicht getrennt werden kann. Dieses Verfahren der Aufarbeitung der Erdalkalicarbonate mit Ammoniaksoda- oder Kaliendlaugen ist in **D. R. P. 36 388** erstmalig beschrieben worden.

Oder man rührt 250 Tl. technisches Bariumcarbonat mit 411 Tl. Calciumchlorid (krystallisiert mit 6 aq) in konzentriert wässeriger Lösung mehrere Stunden bei 80°, saugt die Lauge ab und extrahiert aus dem kalkhaltigen Rückstand das Bariumchlorid mit heißem Wasser. Diese Laugen läßt man auskrystallisieren, während die mit Chlorbarium gesättigten Arbeitslaugen zu weiteren Ansätzen verwendet werden. **(D. R. P. 257 277.)**

Über die Chlorbariumgewinnung siehe die praktische Vorschrift von **Steinau** in **Chem.-Ztg. 1922, 400.**

Die Gewinnung des Bariumnitrates wurde in **Bd. IV. [265]**, jene des Bariumsuperoxydes ebd. **[113]** aufgenommen.

621. Barium-(Strontium-)oxyd(-sulfid) aus den Carbonaten allein.

Eine Anzahl älterer Patente **(D. R. P. 30 327, 36 716, 37 077 und 37 716)** enthält Vorschläge zur Herstellung von Bariumoxyd und Strontiumoxyd durch Erhitzen der Carbonate im Wasserdampfstrom. In **E. P. 1982/1885** ist vorgeschlagen, die Kohlensäure aus den natürlich vorkommenden Carbonaten bei verhältnismäßig niedriger Temperatur durch überhitzten Wasserdampf auszutreiben. Es sei erwähnt, daß Bariumcarbonat zum vollständigen Brennen in einen mit Graphit ausgekleideten Porzellantiegel eine Stunde auf 1450° erhitzt werden muß, während Strontiumcarbonat schon bei 1250° die Kohlensäure völlig abgibt.

Durch völligen Abschluß von Feuchtigkeit läßt sich die Ausbeute an Bariumoxyd wesentlich steigern. **(D. R. P. 101 734.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Bariumoxyd aus einem Gemenge von Bariumcarbonat und 8% Kohlenstaub in mit Papier ausgekleideten Schmelztiegeln ist in **D. R. P. 104 171** beschrieben. Man erhält durch zehnstündiges Erhitzen auf 1100—1200° unter starker Gasentwicklung, die ein Zuströmen von Luft durch die Tiegeldeckelfugen verhindert, nach der Abkühlung einen Block von wasserfreiem BaO, eingebettet in die zwar verkohlte, aber ihn noch rings umhüllende Papierschicht. **(D. R. P. 104 171.)**

Zur Herstellung eines Bariumcarbid und Bariumcyanamid enthaltenden Bariumoxydes schmilzt man Bariumcarbonat mit wenig äußerst feinem Kohlenpulver (zur vollkommenen Verteilung des Stromes) im elektrischen Ofen, der als Lichtbogen- und als Widerstandsofen zu arbeiten vermag, und arbeitet dann weiter im Gleichstrom. Das Produkt ist leicht hydratisierbar und entwickelt Ammoniak. **(D. R. P. 211 337.)**

Zur Gewinnung von sehr porösem und hochprozentigem Bariumoxyd erhitzt man ein Gemisch aus Bariumcarbonat und Kohle unter vermindertem Druck bei gleichzeitiger Absaugung

der Reaktionsgase im elektrischen Widerstandsofen, der gasundurchlässig, luftdicht verschließbar und auf das Arbeiten unter vermindertem Druck eingerichtet ist. Das Verfahren ist bei 10 bis 20 mm Vakuum schon bei 860° und bei 65—70 mm, bei 940—970° ausführbar und führt zu einem feinen, lose zusammengebackenen Pulver und einem Superoxyd von durchschnittlich 87% Gehalt, während die Reaktion unter Atmosphärendruck erst bei 1100° vonstatten geht und zu einem stark gesinterten Oxyd führt, aus dem ein Superoxyd von nur 47% Gehalt gewonnen werden kann. **(D. R. P. 258 593.)**

Die Herstellung von Bariumoxyd in einem Glühofen mit flammenloser Oberflächenverbrennung ist in **D. R. P. 290 445** beschrieben.

Zur Gewinnung von porösem Bariumoxyd zersetzt man ein Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle im elektrischen Ofen zugleich elektrothermisch und elektrolytisch dadurch, daß man durch das unter dem Einfluß des Stromes erhitzte Gut, das in der Hitze einen elektrischen Leiter zweiter Klasse darstellt, den elektrischen Strom leitet. Kalt sind Bariumverbindungen auch mit 6% Kohle gemischt absolute Nichtleiter. **(D. R. P. 231 645.)**

Oder man erhitzt Bariumcarbonat und Kohle, wobei Sorge getragen wird, daß bei der Erhitzung zwischen dem Reaktionsgemisch und, abgesehen von der Bodenauflagefläche, der Kohleninnenwand des Heizbehälters ein Raum frei gelassen wird. Bei dieser Arbeitsweise resultiert ein poröses, nicht mit Kohlepulver verunreinigtes Bariumoxyd. **(D. R. P. 240 267.)**

Zur elektrolytischen Gewinnung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat verwendet man als Elektrolyt das Bariumsalz der Chlorsäure oder Überchlorsäure, in ersterem Falle mit Silber- oder Platinkathoden, um die kathodische Reduktion der Chlorsäure einzuschränken, und arbeitet in einem Diaphragmenapparat, in dessen Anodenraum das suspendierte Bariumcarbonat durch die anodisch freiwerdende Säure ständig neutralisiert wird, während sich im Kathodenraum die äquivalente Menge Bariumoxyd bildet, das man von Zeit zu Zeit neutralisieren läßt, worauf die Kathodenlösung mit Hilfe der Anodenlösung mit dem Bariumsalz angereichert wird. Das Verfahren ist somit kontinuierlich ohne Säureverbrauch. **(D. R. P. 241 043.)**

Zur Gewinnung von Barium- und Strontiumoxyd behandelt man die Carbonate dieser Erdalkalimetalle mit der Carbidverbindung derselben Base und erhält so z. B. nach der Gleichung



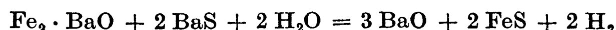
$$3\,BaCO_3 + BaC_2 = 4\,BaO + 5\,CO$$

aus Witherit und Bariumcarbid unter Luftabschluß nach Beendigung der Gasentwickelung reinweißes Bariumoxyd. **(D. R. P. 135 330.)**

Über die Gewinnung von Bariumoxyd, ferner von Cyaniden durch Glühen von Bariumcarbonat bzw. Erdalkalioxyden, -hydraten oder -carbonaten mit Kohle in Stickstoff enthaltenden Gasen in einem besonderen Ofen siehe **D. R. P. 190 955.** Vgl. **Bd. IV [143 ff.]**

622. Erdalkalioxydgewinnung aus Carbonatgemengen und anderen Verbindungen.

Zur Gewinnung von Bariumoxyd erhitzt man Schwerspat mit Eisenoxyd auf etwa 1200° und reduziert nach Beendigung der Schwefeldioxyd- und Sauerstoffentwickelung die zurückbleibende Verbindung von Eisenoxyd und Bariumoxyd bei Rotglut mit Wasserstoff, worauf das Bariumoxyd, z. B. mit Schwefelbarium, nach der Gleichung



$$Fe_2 \cdot BaO + 2\,BaS + 2\,H_2O = 3\,BaO + 2\,FeS + 2\,H_2$$

von dem metallischen, hierbei in Schwefeleisen übergehenden Eisen getrennt werden kann. **(D. R. P. 17 385.)**

Bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen der Benzol-, Naphthalin- und Anthracenreihe nach **D. R. P. 125 936** kann man auch gleichzeitig poröses Bariumoxyd gewinnen, dadurch, daß man Bariumcarbid mit Bariumhydroxyd in molekularem Verhältnis schmilzt und die Kohlenwasserstoffe abdestilliert. Der Rückstand eignet sich in hervorragender Weise zur Darstellung von Bariumsuperoxyd. **(D. R. P. 142 051.)**

Zur Überführung von Bariumnitrat in zur Bariumdioxydfabrikation geeignetes Bariumoxyd erhitzt man das Nitrat in besonders angeordneten Muffeln mit eingeschobenen metallischen Scheidewänden, die ein Durchsickern des Materiales während der Schmelze verhindern, auf hohe Temperatur. **(D. R. P. 128 500.)**

Zur Bereitung von porösem Bariumoxyd mengt man dem Bariumcarbonat sein Nitrat bei, um die Zersetzungstemperatur herabzusetzen und die Porosität und damit die Eignung des Produktes als Ausgangsmaterial für Bariumsuperoxyd dienen zu können, zu steigern. Zweckmäßig setzt man dem im elektrischen Ofen zu verarbeitenden Gemisch noch Kohle oder flüchtige Kohlenwasserstoffe bei, die das Aufblähen der Masse befördern. **(D. R. P. 158 950.)** Nach einer Abänderung führt man, um einen fortlaufenden Betrieb zu ermöglichen, das durch ein Bindemittel plastisch gemachte Gemenge von Bariumoxyd oder -carbonat mit Bariumnitrat in Form von Stäben oder einzelnen Ballen allmählich in den Reaktionsraum. **(D. R. P. 200 987.)**

Zur Herstellung von Bariumoxyd und Cyaniden bzw. Rhodanaten erhitzt man das Gemisch von Kohle mit den Carbonaten oder Hydroxyden bzw. Sulfaten in besonderen, aufrechtstehenden Kapseln, die eine gleichmäßige Umspülung mit den Feuergasen ermöglichen. **(D. R. P. 149 803.)**

Zur Herstellung von Bariumoxyd glüht man ein Gemenge von Bariumcarbonat und Bariumsuperoxyd zu gleichen Teilen, so daß bei Weißglut das letztere die Schmelzmasse lockert, seinen

Sauerstoff abgibt und gleichzeitig die entweichende Kohlensäure mitnimmt. Das entweichende Gas ist sehr sauerstoffreich und eignet sich nach Entfernung der Kohlensäure zum Regenerieren des Superoxydes aus dem Oxyd. **(D. R. P. 195 287.)**

Über Gewinnung von porösem Bariumoxyd aus entwässertem Bariumoxydhydrat in einem Ofen, der eine feste 5—10 cm dicke Schutzschicht und zwischen ihr und der Beschickung eine lose gleichstarke Schutzschicht aus Bariumoxyd, Bariumperoxyd oder Bariumnitrat besitzt, siehe **D. R. P. 259 626.**

Zur Gewinnung von porösem Bariumoxyd verarbeitet man ein Gemenge von wasserfreiem, amorphem Bariumhydrat mit Bariumsuperoxyd oder auch Bariumnitrat, die beim schnellen Erhitzen auf 600—1000° Gase entwickeln, die das sich zersetzende Bariumhydrat aufblähen, so daß man ein poröses, zur Fabrikation von Bariumsuperoxyd besonders geeignetes Bariumoxyd von großer Reinheit erhält. Das Gemisch von Bariumhydrat und unschmelzbarem, aber gasabgebendem Bariumsalz wird am besten auf einer Lage von ungeschmolzenem Bariumoxyd im Muffelofen erhitzt. **(D. R. P. 269 239.)**

Bei der Gewinnung von Bariumsulfid und Bariumoxyd bzw. Bariumcarbid aus Bariumsulfat und Kohle im elektrischen Ofen erhält man aus einer Schmelze von 100 Tl. Bariumsulfat und 28 Tl. Kohle unter Zusatz von 7 Tl. Natriumsulfat, das sich während der Reaktion in Natriumsulfid umsetzt, 90,3% Bariumsulfid, 3,8% Bariumoxyd, 2,6% Bariumcarbid, 1,8% Natriumsulfid und nur 1,5% wasserunlösliche Rückstände, so daß sich das lockere, leicht zerreibliche Produkt viel besser wie das Schwefelbarium allein zur Entzuckerung der Melasse eignet. **(D. R. P. 256 854.)**

Zur elektrochemischen Gewinnung von Oxyden der Erdalkalien aus den Sulfaten und Carbonaten elektrolysiert man diese sonst unschmelzbaren Salze mit Alkalisalzen als Flußmittel in schmelzflüssiger Form so, daß die Alkalisalze unverändert bleiben und durch Zusatz neuer, dem abgeschiedenen Erdalkalioxyd äquivalenter Mengen Carbonat oder Sulfat die Zersetzung zu einer kontinuierlichen gestaltet wird. Man vermag so ein Gemisch von Bariumcarbonat und Kochsalz unter Abscheidung von Bariumoxyd an einer Eisenkathode, mit Graphit als Anode, mit einer Stromausbeute von 90—95% zu verarbeiten. Man elektrolysiert z. B. mittels einer Achesongraphitanode und einer trommelförmig ausgebildeten, drehbaren Eisenkathode ein in einem Schamottetiegel bei Rotglut geschmolzenes Gemenge von 50 Tl. Bariumcarbonat und 10 Tl. Kochsalz bei 8—10 Volt Klemmenspannung mit 80—100 Amp. pro qdm. Unter Kohlensäureentwickelung (Chlor entsteht nicht einmal in Spuren) scheidet sich aus der schäumenden Masse an der Kathode schuppenförmig Bariumoxyd ab, das mit einem Gehalt von etwa $^1/_2$ metallischem Barium kontinuierlich entfernt wird. Durch fortschreitendes Eintragen von Carbonat oder Sulfat in die Schmelze kann man die feuerflüssige Elektrolyse ununterbrochen fortführen. **(D. R. P. 263 613.)**

623. Barium-(Strontium-)oxydhydrat.

Über Herstellung von Strontiumoxydhydrat aus Strontiumsulfid bzw. -sulfat siehe **D. R. P. 26 376.**

Zur Wiedergewinnung des Strontiumhydrates aus den Rückständen der Strontianentzuckerung, die 45—50% Strontiumoxyd und 17—20% Calciumoxyd enthalten, unterwirft man sie im Gemenge mit 5—10% Eisenchlorid mit Eisen- oder Kohleanoden im Anodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zelle der Elektrolyse. **(D. R. P. 95 754.)**

Zur Gewinnung von Bariumhydrat brikettiert man Rückstände aus dem Barytregenerationsofen mit dem doppelten Gewicht Preßschlamm, brennt die Steine und saugt während des Prozesses die entstehende Kohlensäure ab, wodurch bewirkt wird, daß die Masse nicht schmilzt und der Vorgang gleichmäßig verläuft. **(D. R. P. 77 002.)**

Zur Gewinnung von Ätzbaryt glüht man Schwerspat mit Kohle, laugt mit Wasser aus, konzentriert die Lauge und erhält Krystalle von Bariumoxydhydrat und -chlorid. Die Mutterlaugen verarbeitet man auf Bariumchlorid und Schwefel, löst die Krystalle in heißem Wasser, fällt den Schwefel mit einer Lösung von Zinkoxyd in Ätzbarit als Schwefelzink aus und verwendet den geglühten Niederschlag als Farbe, während die Lösung zur Krystallisation eingedampft wird. Einfacher stellte **Cl. Winkler** durch Glühen des Schwerspates in Tiegeln zuerst Bariumsulfid her, das dann wie üblich weiter verarbeitet wurde. **(D. R. P. 9828.)**

Zur Herstellung von Barium- und Strontiumhydrat leitet man in die wässerige Lösung der Sulfide nach Zusatz von Manganoxyd Luft ein und erhält so ein Gemisch von 66% Hydrat und 33% Erdalkalisulfid, von denen das erstere durch Krystallisation und das letztere durch Eindampfen der Lauge gewonnen wird. Durch Rösten des erhaltenen Dreifachschwefelbariums in reduzierender Atmosphäre kann man dann beim Arbeiten mit Zusatz von mehr oder weniger Kohle Bariummonosulfid erhalten. **(D. R. P. 35 213 und 35 680.)** Das Manganoxyd kann auch wegfallen, doch ist dann zur Oxydation eine größere Luftmenge erforderlich. **(E. P. 16 989/1884.)**

Zur Herstellung von Barium- und Strontiumhydrat behandelt man die Sulfide mit Raseneisenerz (Eisenoxydhydrat) und laugt die Masse mit heißem Wasser aus. Man kann so die Polysulfide der genannten Erdalkalimetalle von ihren Hydraten trennen. **(E. P. 14 345/1887.)**

Ein fragwürdiges Verfahren der Herstellung von Barium- und Strontiumhydrat auf elektrolytischem Wege ist in **D. R. P. 71 783** beschrieben.

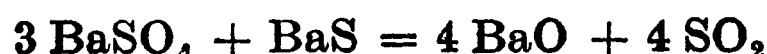
Zur Gewinnung von Erdalkalihydroxyden elektrolysiert man eine wässerige Lösung des Erdalkalisulfids in mit Diaphragma versehener Zelle mit einer Konzentration der Anodenflüssigkeit, die nicht unter 90 g Sulfid pro Liter sinken darf, zum Zwecke der Vermeidung der Oxydation an der Anode und der damit verbundenen Erhöhung des Widerstandes der Zelle. Man arbeitet mit einer durch Chlor angreifbaren Anode derart, daß man dem Elektrolyten bei eintretender Verdünnung ein lösliches Chlorid zusetzt, dessen Anion die Anode löslich macht, um die Über führung des noch in der Lösung befindlichen Alkalisulfids in das Hydroxyd unter Ausscheidung eines Gemisches von Schwefel und Schwefelmetall zu bewirken. **(D. R. P. 129 324.)**

Bei der Erzeugung von Bariumoxydhydrat erhitzt man ein inniges Gemenge von 137 Tl. Schwerspat mit 7—12 Tl. Kohle im elektrischen Ofen, so daß nach der Gleichung



$$4\,BaSO_4 + 4\,C = BaS + 3\,BaSO_4 + 4\,CO$$

zunächst Bariumsulfid entsteht, das dann weiter nach der Gleichung



$$3\,BaSO_4 + BaS = 4\,BaO + 4\,SO_2$$

mit unverändertem Schwerspat Bariumoxyd liefert, das in der Menge von 60% gebildet wird. Durch Behandlung des Gemisches mit heißem Wasser erhält man Bariumhydroxyd, das, wie üblich, durch Krystallisation gewonnen wird. **(D. R. P. 111 667.)**

Zur Gewinnung von Bariumoxydhydrat und Sauerstoff behandelt man ein Gemisch von Bariumcarbonat und Oxyden solcher Schwermetalle, die Superoxyde bilden, mit Dämpfen von Stickstoffoxyden, evtl. bei Gegenwart von Luft oder auch Wasserdampf, und erhitzt gleichzeitig oder nachher. Das erhaltene Gemisch von Schwermetallsuperoxyd und Erdalkalioxyd oder -hydroxyd wird dann mit Dampf oder wässerigen Lösungen von Erdalkalisulfiden behandelt, wobei Sauerstoff frei wird und neben dem Oxyd bzw. Sulfid des Schwermetalles Erdalkalihydrat entsteht. Weitere Ausführungsbeispiele in der Schrift. **(D. R. P. 237 357.)**

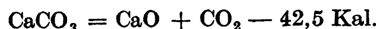
Zur Herstellung von reinem, wasserfreiem, amorphem Bariumhydroxyd aus technisch reinem, krystallisiertem Bariumhydroxyd schmilzt man dieses bei wenig über 100° und leitet unter gleichzeitig allmählicher Steigerung der Temperatur bis höchstens 220° zur Beförderung der Verdampfung einen Strom eines heißen inerten Gases ein, bis die Masse oberflächlich erstarrt. Man zerbricht dann die Kruste bei nicht viel mehr als 220° unter Überleitung des erhitzten Gases oder entwässert weiter in einem teilweisen Vakuum und vermeidet so das Eindringen kohlensäurehaltiger Luft. Der Prozeß kann ohne besondere Wartung glatt zu Ende geführt werden. **(D. R. P. 276 621.)**

Zur Herstellung von reinem, amorphem, wasserfreiem Bariumhydrat erhitzt man das krystallisierte Handelsprodukt in 5—8 cm dicken Schichten in einem Vakuum von 457—508 mm auf 160—200°. **(D. R. P. 268 532.)**

624. Calciumoxyd, Kalk brennen, Rohstoffe.

Deutschl. Kalk (Dolomit) Mörtel 1/2 1914 E.: 6 741 842; A.: 1 365 318 dz.
Deutschl. Kalk gemahlen (Tripolith.) 1/2 1914 E.: 152 872; A.: 115 007 dz.

Durch Brennen des natürlich vorkommenden Kalksteines in Schacht-, Dreh- oder Ringöfen (siehe z. B. **D. R. P. 286 967**) bei einer Temperatur von etwa 800° erhält man im Sinne der Gleichung



$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 42{,}5\ \text{Kal.}$$

in endotherm verlaufendem Prozeß Calciumoxyd, den gebrannten Kalk. Je nach der Ofenart brauchen 178 kg Calciumcarbonat, die zur Erzeugung von 100 kg Ätzkalk nötig sind, 16—20 (Hoffmanns Ringofen) oder 25—30 kg (Schachtöfen) gute Steinkohlen.

Von den gewöhnlichen Kalköfen ging man in Deutschland zu dem kontinuierlichen Ofen von Hofmann und zu dem aufrechten Dietzschofen über, der ähnlich wie der Schöfer- oder Aalborgofen oben gefüllt und unten entleert wurde. **Navarro** führte als erster in Amerika den rotierenden Ofen ein und arbeitete mit Öl als Brennstoff. 1895 waren **Hurry** und **Seaman** die ersten, die pulverförmige Kohle als Brennstoff verwendeten, und schließlich wurden die langen Rotieröfen und die Vorrichtungen zur Ersparnis von Brennmaterial angenommen, die im Verein mit den wesentlich verbesserten Mahlvorrichtungen die Zementindustrie befähigen, auch aus neuhinzugekommenen Rohmaterialien (Schlacken, Schieferton und Mergel) die heutigen Erzeugnisse zu liefern.

Die Konstruktion einer stehenden Retorte zum Brennen von Magnesit und kohlensaurem Kalk zwecks Gewinnung reiner Kohlensäure, sowie von Magnesia bzw. gebranntem Kalk in stetigem Betrieb ist z. B. in **D. R. P. Anm. W. 39 224, Kl. 12 i** beschrieben.

Die Brenntemperatur des kohlensauren Kalkes beträgt 900—950°, im Kohlensäurestrom zersetzt sich jedoch Marmor bei 900° noch nicht und brennt erst bei 1030° völlig gar. Um zu verhindern, daß sich in den kühleren Teilen des Kalkofens Kohlensäure und Calciumoxyd wieder vereinigen, muß man überschüssige Luft auf Kosten des Kohlenverbrauches mit erhitzen. Es empfiehlt sich, im Wasserdampfstrom zu arbeiten, der mit Kohle Wasserstoff und Kohlenoxyd gibt, wobei weiter aus dem Wasserstoff und dem Kalk Calciumoxyd, Wasser und Kohlenoxyd entsteht, das nach Verdichtung des Wasserdampfes als Heizgas verwendet werden kann. **(Ton-**

ind.-Ztg. 1910, 789.) Im überhitzten Wasserdampf wird kohlensaurer Kalk schon bei 790° völlig gebrannt, während ohne Dampf bei der gleichen Temperatur nur 30% in Ätzkalk übergehen. **(A. Herzfeld, Z. f. Zuckerind. 1897, Sonderdruck.)**

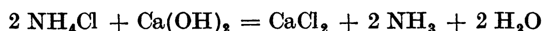
Zur Überführung von Calciumcarbonat in Calciumoxyd setzt man ersteres plötzlich einer hohen Temperatur aus, so daß das Material staubartig fein zerfällt, und erhitzt die Masse dann noch genügend lange Zeit weiter. **(A. P. 1 379 157.)**

Nach **Norw. P. 30 821** läßt man den zu brennenden Kalkstein als feines Pulver in einem aufsteigenden hocherhitzten Gasstrom zu Boden fallen.

Nach **Norw. P. 30 801** erhält man durch Erhitzen von Kalkstein in Wasserstoffstrom bis zur Spaltungstemperatur des Carbonates neben Ätzkalk auch Formaldehyd.

Als Ausgangsmaterial dienen dichter oder weicher Kalkstein, Muschelkalk, Kreide oder auch Dolomit, doch liefert letzterer nur Kalk für Luftmörtel, ebenso wie Kalksorten, die größere Mengen anderer Stoffe, besonders Ton, enthalten, gebrannt Produkte geben, die in dem Maße schlechter ablöschen, je größer die Menge der Fremdstoffe ist. Kalksteinsorten mit mehr als 5% Ton sind auch zu Luftmörteln nicht mehr zu brauchen. Das erhaltene reine weiße Calciumoxyd schmilzt unter Atmosphärendruck erst bei Temperaturen von etwa 2000°, verdampft, wenn man im Vakuum arbeitet, ohne zu schmelzen, kondensiert sich in Nadelform bzw. krystallisiert aus dem geschmolzenen Zustande regulär in wenig reaktionsfähiger Form. Über die Verwendung des Calciumoxydes zum Drummondschen Kalklicht siehe **[414]**. Es reagiert mit Kohle bei der Temperatur des elektrischen Ofens unter Bildung von Calciumcarbid (**Bd. IV [153]**), mit Wasser entsteht unter starker Wärmeentwickelung Calciumoxydhydrat $Ca(OH)_2$, gelöschter Kalk, ein weißes, stark hygroskopisches Pulver von hochbasischen Eigenschaften, das sich zu 1,1% in Wasser von 20° löst (Kalkwasser), dessen Löslichkeit jedoch steigt, wenn man dem Wasser Salze wie Salmiak, Calciumchlorid oder Kochsalz oder hydroxylhaltige Körper wie Glycerin oder Rohrzucker zusetzt. Mit Sand und Wasser zum Teig verrührt gibt das Calciumoxydhydrat den Mörtel, der als wichtigster Baustoff und Kitt für Bausteine dient. Der aus Elbingeroder Kalkstein mit 99% Calciumcarbonat gebrannte und gelöschte Ätzkalk gilt in Deutschland als Normalkalk.

Zur Herstellung von sehr reinem, weißem und sandfreiem kohlensaurem Kalk auf nassem Wege sättigt man im Sinne der Gleichung



$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

30proz. Salmiaklösung mit Ätzkalk, filtriert von dessen Überschuß und den mitausgefällten Verunreinigungen und leitet nun über die Sättigungsgrenze unter Druck Kohlensäure in das Filtrat, so daß nach der Gleichung



$$CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O + CO_2 = CaCO_3 + 2\,NH_4Cl + H_2O$$

wiederverwendbares Ammoniumchlorid entsteht. **(D. R. P. 334 014.)**

Außer den oben genannten Kalksorten werden auch Dolomit, Muscheln, Wiesenkalk und verschiedene industrielle Abfallkalksorten, namentlich Schlämme, auf Ätzkalk verarbeitet.

Über die Bereitung von Kalk aus Muscheln berichtet **R. Neumann** in **Tonind.-Ztg. 40, 80.**

Ein Kalkungsmittel gewinnt man durch Glühen von rohem Kalkmergel unter vermindertem Druck bis zur Bildung einer Ätzkalkkruste und folgendes Mischen des Produktes mit derselben Menge eines mürbegebrannten Kalkes aus demselben Mergel. Das Gemisch wird schließlich fein vermahlen. **(Norw. P. 31 441.)**

Zur Verarbeitung von Dolomit mischt man ihn in calciniertem, feingepulvertem Zustande mit 30—33grädiger Calciumchloridlösung, filtriert von dem ungelösten Magnesiumoxyd, das als Ersatz des gerösteten Dolomits in den Hüttenwerken dienen kann, und fällt das Filtrat fraktioniert mittels der Ofengase, so daß als erste Fällung reiner kohlensaurer Kalk erhalten wird. **(D. R. P. Anm. G. 30 757, Kl. 12 m.)**

Zur Bereitung des Rohstoffes für Luftmörtel oder hydraulische Mörtel brennt man Dolomit im Drehrohrofen unter gleichzeitiger Bewegung des Brenngutes und der Feuergase derart, daß das Magnesiumcarbonat seine Kohlensäure vollständig, das Calciumcarbonat sie etwa bis zur Hälfte verliert. **(D. R. P. 332 583.)**

Zur Vorbereitung des Wiesenkalkes zum Brennen setzt man ihm Quarzsand zu und erhält so ein völlig durchgebranntes, nicht zerfallendes Produkt. **(D. R. P. 199 449.)**

Zur Aufarbeitung von Wiesenkalk brennt man ihn durch Entzünden eines getrockneten Gemisches des Kalkes mit Torf in Öfen oder in Meilern. **(D. R. P. 209 025.)**

Um feinkörnigen Wiesenkalk oder Kalkabfälle der chemischen und Zuckerfabriken oder Kalkasche, wenn nötig unter Zusatz von Quarzsand, zum Brennen geeignet zu machen, vermischt man das Material mit gebranntem, gemahlenem oder trockengelöschtem Kalk, der mit dem Wasser des Ausgangsmaterials einen Kitt bildet, und härtet die zu Steinen gepreßte Mischung an der Luft oder in Abgasen des Kalkofens, wodurch der zugesetzte Kalk abbindet. Ein evtl. Quarzsandzusatz erhöht die Festigkeit der Steine und schützt sie während des Brennens vor dem Zerfallen. **(D. R. P. 218 428.)**

Zur Verwertung der Calciumcarbonatrückstände der Ätzalkalifabrikation reinigt man sie in Form einer zu dünner Milch angeschwemmten Suspension mechanisch durch Sieben und erhält

das Carbonat so als unfühlbares, amorphes Pulver, während Calciumhydrat und vielfache Verunreinigungen weggeschwemmt werden bzw. auf den Sieben verbleiben. Das Produkt eignet sich zur Fabrikation weißglasierter Tonwaren und ferner als Füllmittel für Papier, Kautschuk, Seife, Linoleum und Kunstmassen. **(D. R. P. 111 827.)**

Über die Regenerierungsmethoden für den bei der Fabrikation von Ätzalkalien anfallenden Kalk und seine Verwendung siehe auch **J. H. Payne,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 521.**

Nach im Segerschen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen ist der Kohlensäureabfallkalk mit einem Trockengehalt von 96,95% CaO dem reinen Weißkalk völlig gleichwertig und eignet sich wie dieser für alle Anwendungsgebiete. **(Tonind.-Ztg. 1911, 754.)**

Zur Verhütung des Mitgehens von Kalkstaub mit den Schornsteingasen beim Brennen von Kalkschlamm setzt man ihm vor dem Einführen in die Brenntrommeln Kochsalz, Soda oder Glimmer bei, die bewirken, daß der Kalk sich in Stücke ballt. **(D. R. P. 313 595.)**

R. Schumann erhielt durch Vermischen von Carbidschlamm mit 40% Bausand einen die Verbindung von Steinen gut bewirkenden Mörtel und es wäre darum wünschenswert diese Verwendungsmöglichkeit des Schlammes ins Auge zu fassen, ebenso wie es sich empfehlen würde, Wasserreinigungsversuche mit ihm anzustellen, da er trotz seines Gehaltes an phosphorsauren Salzen als Düngemittel nicht verwendbar ist. **(Chem.-Ztg. 39, 43.)** Vgl. **D. R. P. 167 558** u. **[649].**

Zur Herstellung von festem Calciumoxyd aus Calciumhydratschlämmen brennt man die aus dem evtl. vorher zum Teil entwässerten Calciumhydratschlamm gepreßten Formlinge. Es lassen sich nach diesem Verfahren auch Schlämme verarbeiten, die von der Zersetzung des Calciumcarbides oder Kalkstickstoffes herrühren. **(D. R. P. 320 422.)**

625. Kalk löschen, Trocken- und Preßkalk (Lagerung, Verpackung).

Praktische Winke für das Kalklöschen finden sich in **Kalk, Sand u. Zement 1910, 6, 12.**

Beim normalen Löschen des Kalkes verdampfen etwa 40% des Wassers, so daß mit der theoretischen Menge Wassers nur unvollständig gelöschter Kalk erhalten wird. Es empfiehlt sich daher die Ablöschung nicht in Haufen und Gruben, sondern ähnlich wie bei der Kalksandsteinfabrikation in dampfdicht geschlossenen Kesseln zu vollziehen. **(H. Seger und E. Cramer, Tonind.-Ztg. 1903, 1457.)**

Um gebrannten Kalk für das Löschen vorzubereiten, preßt man ihn zusammen mit anderen alkalischen Stoffen, z. B. Soda, zu Briketts oder Tafeln und erhält so ein Material, daß sich in dieser Form auch zum Reinigen von Gefäßen in Molkereien oder Brauereien eignet. Überdies kann man so den Abfallstaub der Kalkwerke verwerten, der sich in gepreßter Form auch leichter ablöscht als Stückkalk. **(D. R. P. 192 632.)**

Ein Verfahren zum Kalklöschen mittels abgekühlten Wasserdampfes ist in **D. R. P. 185 684** beschrieben. Es wird so die Überhitzung des Dampfes vermieden und feines voluminöses Hydratmehl erzeugt, das keine Teile ungelöschten Kalkes mehr enthält.

Beim Ablöschen von Mörtelmaterialien vermeidet man ihre Befeuchtung durch den die Ablöschung bewirkenden Dampf dadurch, daß man die Mörtelstoffe in Säcke oder andere poröse Hüllen füllt oder in Kammern mit porösen Wänden einlagert und nun von außen Dampf auf das Material einwirken läßt, wobei sich zunächst die porige Hülle mit Wasser sättigt und der Dampf dann zu dem so vorgewärmten Material eindringt und sich nicht mehr zu kondensieren vermag. **(D. R. P. 282 696.)**

Zur Vereinigung des Kalkbrenn- und -löschvorganges führt man dem Material während des Brandes im Drehofen durch den Kühler des Ofens mittels eines Streudüsenrohres Druckwasser zu. **(D. R. P. 319 054.)**

Über die Kalkmilchbereitung in einem besonderen Kalklöschapparat siehe **F. Korten, Glückauf 48, 1042.**

Die in gelöschtem Kalk häufig auftretenden Sprengkörner, die später beim Putzkalk zu Blasenbildungen führen, bestehen aus silicathaltigen und deshalb schwer ablöschbaren Kalkstücken, deren Bildung durch Ersäufen des Kalkes begünstigt wird. Es empfiehlt sich, den Kalkbrei vor der Weiterverarbeitung zu sieben, wobei für die Praxis ein 60 qcm-Maschensieb genügt. **(Tonind.-Ztg. 1904, 473** u. **530.)**

Putzkalk muß möglichst lange gesumpft werden, um sämtlichen Ätzkalk in Kalkhydrat überzuführen, da es oft viele Jahre dauert bis diese Umwandlung vollständig ist und sämtliche ungelöschten Teile verwandelt sind. In **Tonind.-Ztg. 36, 1217** u. **1334** sind Mittel und Wege angegeben, um die Wirkung der aus ungelöschten Teilen bestehenden Sprengkörner im Kalkputz auszuschalten.

Löschender Kalk erhitzt sich auf 270—300°, im Höchstfalle **(A. Herzfeld [624])** auf 468°. Er ist daher bei Gegenwart genügender Luftmengen feuergefährlich und vermag unter Umständen Holz zu entzünden. Bei Lagerung, Löschung und Transport des Kalkes sind daher geeignete Maßnahmen zu treffen. **(O. Wawrziniok, Tonind.-Ztg. 38, 1423** u. **1772.)**

Für verschiedene Zwecke, namentlich in der Cyanidlaugerei, verwendet man den Kalk als trockenen, gelöschten Kalk, der haltbarer ist als ungelöschter Kalk, da die Kohlensäure nur langsam und dann nur oberflächlich aufgenommen wird: er kann wegen seiner Feuerungefähr-

lichkeit in Holz oder Papierbehältern aufbewahrt werden. Der Trockenkalk läßt sich überdies in sehr feine Pulverform bringen (90% durch ein 200-Maschensieb), so daß man das Kalkhydrat ohne Vorbehandlung mit dem Erz vermengen kann. Schließlich enthält dieser trockene, gelöschte Kalk weit weniger Verunreinigungen als der stückige, gebrannte Kalk, der Asche, Kohleteilchen, Silicate und ungebrannten Kalkstein einschließt, die dann alle zum Teil (Kohle) zersetzend auf das Cyanid einwirken und so Anlaß zu Edelmetallverlusten geben. (**R. K. Meade,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 3.**)

Nach **D. R. P. 16 815** bringt man Kalk zur Herstellung von trockenem Kalkpulver, das sich mit Wasser und Alkohol nicht erwärmt, auf ein bewegtes Sieb und überbraust es mit Wasser oder feuchtem Alkohol, wobei das entstehende Kalkpulver durch das Sieb fällt und der Wirkung der Dämpfe entzogen wird.

Trocken gelöschten Kalk stellt man nach **D. R. P. 151 949** her aus Kalk, der mit einer größeren Menge Wasser gelöscht wurde als zur Bildung von Calciumhydroxyd nötig ist, durch Versetzen mit soviel Ätzkalk, als die Bindung des überschüssigen Wassers unter Bildung von trockenem Kalkhydroxyd erfordert. Gute Resultate erzielt man z. B., wenn man 4 Tl. eines Kalkbreies aus 1 Tl. Ätzkalk und 2 Tl. Wasser mit 3 Tl. gemahlenem Ätzkalk verrührt.

Zur Herstellung staubförmigen Kalkhydrates behandelt man ungelöschten Kalk zwecks Bildung von Kalkhydrat mit feuchter Luft, leitet einen erhitzten trockenen Luftstrom über die Masse und bläst das gebildete Kalkhydrat in eine Absetzkammer, worauf dasselbe Verfahren wiederholt wird. Man erzielt so völlige Ablöschung des Kalkes, da nur die staubfeinen gelöschten Teile von der Luft mitgenommen werden, während die schweren, feuchten oder nicht durchgebrannten Körner liegen bleiben. (**D. R. P. 193 825.**)

Über Herstellung von staubförmig gelöschtem Kalkhydrat in ununterbrochenem Betriebe in Mauerwerk-Löschschächten siehe **D. R. P. 208 181.** Nach einer Abänderung wird der aus dem Schacht unten abgezogene Kalk von dem ungelöschten Grieß abgesiebt, den man dem erst zu löschenden Kalke beigibt, dessen Löschenergie die Ablöschung auch jener grießigen Teile bewirkt, so daß man schließlich einen gleichmäßig gelöschten, rückstandfreien, treibsicheren Trockenkalk gewinnt. (**D. R. P. 226 934.**)

Zur Herstellung gepreßter Ätzkalkkörper formt man ein Gemenge von gelöschtem Kalk und Humussäure (Casselerbraun, Torf, Braunkohle) in alkalischer Lösung und brennt die Formlinge bei einer Temperatur, die hinreicht, um das beigemengte und das chemisch gebundene Wasser auszutreiben. (**D. R. P. 201 405.**)

Der durch hydraulisches Pressen in Würfeln von 20 cm Kantenlängen erzeugte, in den Handel gebrachte Preßkalk hat gegenüber dem Stückkalk den Vorzug längerer Haltbarkeit, leichter Beförderungsfähigkeit, geringen Raumbedarfs, leichter Nachprüfbarkeit des Gewichtes, keiner Staubentwicklung und der Fähigkeit, sehr schnell fast explosionsartig ablöschbar zu sein. (**F. Neumerkel, M. f. Portlandzement-Ind. 2, 336.**)

Zur Verpackung trockengelöschten Kalkes verwendet man nasse Säcke, deren Poren sich sofort vollständig verstopfen, so daß der Kohlensäurezutritt verhindert wird. (**H. Seger und E. Cramer, Tonind.-Ztg. 1903, 1457.**)

Durch vergleichende Versuche wurde festgestellt, daß in Fässern aufbewahrter Handelskalk in grob gemahlenem Zustande wesentlich weniger durch Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure leidet, als man gewöhnlich annimmt, da die bald entstehende dünne Carbonat- bzw. Hydratschicht das tiefere Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlensäure verhindert. Der gebrannte Kalk kann zur Lagerung sogar in gepulvertem Zustand auf Haufen geworfen werden. Selbst im Freien kann man den Kalk so dem Regen aussetzen, da die äußerlich entstehende Carbonatschicht eine undurchdringliche Decke bildet. (**J. C. Whetzel.**)

Mörtel und Zemente.

626. Literatur und Allgemeines über Kalk-(Luft-)mörtel. Sandaufschließung, Mauerputz.

Schoch, K., Die Aufbereitung der Mörtelmaterialien, Zement, Kalk, Gips. Berlin 1913. — Kiepenheuer, L., Kalk und Mörtel. Selbstverlag, Köln 1907. — Zwick, H., Kalk und Luftmörtel. 2. Aufl. 1909. — Gresly, J., Die wichtigsten Eigenschaften der Mörtelmaterialien und ihre Würdigung für eine rationelle Aufarbeitung der Mörtel im Bauwesen. Solothurn 1914. — Seipp, K., Leitfaden der Baustofflehre. — Lamock, Die Sackkalkherstellung. Berlin 1909.

Über die Verwendung von Mörteln und die moderne Putztechnik siehe **Urbach, Chem.-Ztg. 1911, 550.**

Über die desinfizierenden Eigenschaften des Kalkmörtels s. **W. Vaubel, Ztsch. f. angew. Chem. 1912, 2300.**

Nach **Hauenschild** unterscheidet man mechanische Mörtel (Kitte), die durch einfache Wasserverdunstung bzw. Erkalten des heißen flüssigen Bindemittels wirksam werden und chemische Mörtel, das sind die Kalk-, Gips-, Magnesia- und Zementmörtel, die während des Abbin-

dens und auch noch nachträglich eine chemische Veränderung erleiden. Die chemischen Mörtel bestehen aus Sand, Wasser und den bindenden Mitteln (fetter oder magerer gelöschter Kalk, Gips, Magnesia usw.), die mit dem Sand unter dem Einflusse der Luftkohlensäure steinartige Verbindungen liefern. Über mechanische Mörtel siehe den Abschnitt Klebstoffe in Bd. II.

E. Hartig unterscheidet unter den Mörtelbindematerialien 1. solche, die durch Wasser allein genügend feine Zerteilung erfahren, jedoch nur an der Luft dauernd Bestand zeigen, also Luftkalk, und 2. die sich mechanisch ebenso verhaltenden, jedoch nur unter Wasser beständigen Wasserkalke oder hydraulischen Kalke von jenen Mörtelstoffen, die erst künstlich zerkleinert und dann ebenfalls entweder an der Luft oder unter Wasser beständig sind, demnach Gips bzw. Portlandzement. Letzterer wird speziell als ton- und kalkhaltiges, bis zur Sinterung gebranntes Material gekennzeichnet, und dadurch von den nicht bis zur Glashärte gebrannten Massen, die den Romanzement liefern, unterschieden. **(Zivil-Ing. 1887, 538.)**

Zur Bereitung des Luftmörtels löscht man den stückigen Kalk durch Besprühen mit Wasser zuerst trocken bis er unter starker Erhitzung zerfällt, teigt das staubige Produkt mit Wasser zu einem zähen, reinweißen Teig an (es resultiert die 2,5fache Menge Kalkteig bezogen auf das Volum des Calciumoxydes) und läßt ihn in Gruben sumpfen, ein Vorgang, der völlige Umwandlung des Oxydes in das Oxydhydrat und zugleich eine Reinigung der Masse insofern bewirkt, als die löslichen Salze im Boden versickern **[625]**. Zur eigentlichen Mörtelbereitung mischt man, wie es schon die Römer taten, 1 Volumenteil Kalk und 2—3 Volumenteile gesiebten, scharfkantigen, staubfreien Fluß-(Meer-) bzw. Grubensand mit der zur Erzielung breiartiger Konsistenz nötigen Menge salzarmen Wassers.

Bei den Römern war, Vitruv zufolge, das Mischungsverhältnis für die Mörtelbereitung 1 Tl. Kalk und 2 bzw. 3 Tl. Sand, je nachdem ob man Fluß- und Meersand oder Grubensand verwendete. Für Unterwasserbauten wurde Kalk mit vulkanischem Sand (Puzzolanerde) verarbeitet. **(H. Jacer, Tonind.-Ztg. 40, 298.)**

Gewöhnlicher Kalkmörtel muß mindestens 13% Kalkhydrat, also etwa 10% Ätzkalk, enthalten: für 1 cbm Luftkalkmörtel 1 : 3 braucht man durchschnittlich 164 kg Ätzkalk. **(B. Krieger, Tonind.-Ztg. 1919, 1071.)**

Zur Darstellung eines rissefrei und festerhärtenden Mörtels wird gutgelöschter Kalk in Breiform mit feinem abgesiebtem Sande innigst vermischt und hierauf dem Gemisch der vierte Teil des angewandten Sandes fein zerteilter ungelöschter Kalk hinzugemischt; die Mischung wird heiß und muß nun sofort verwendet werden. **(Dingl. Journ. 173, 237.)**

Als Grundbedingungen für eine rationelle Mörtelzusammensetzung gelten: geeignetes Mischungsverhältnis von Bindemittel zum Zuschlagstoff, wobei der Kalkgehalt auf ein Mindestmaß bemessen sein muß; ferner sachgemäße Mörtelaufbereitung und schließlich möglichst innige Verbindung zwischen Mörtel und Stein bzw. zwischen den Stampfschichten des Betons. **(Joannini, Tonind.-Ztg. 36, 253.)**

Der Sand wirkt nur mechanisch in der Weise, daß er den Zutritt der Kohlensäure und damit die Erhärtung des Mörtels (Bildung von Calciumcarbonat) erleichtert bzw. beschleunigt; jedenfalls wird reiner Quarzsand von Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur chemisch absolut nicht angegriffen, sondern es ist die amorphe Kieselsäure, die der Sand enthält, oder es sind natürliche Silicate oder deren Zersetzungsprodukte, die mit dem Ätzkalk chemisch reagieren. Für die Mörtelbereitung eignet sich daher am besten Sand, der leicht zersetzliche, insbesondere zeolithische bzw. durch Säure aufschließbare Silicate enthält. **(E. Donath, Tonind.-Ztg. 24, 21 u. 56.)**

Zur Gewinnung eines zur Mörtelbereitung geeigneten Sandes trocknet man die Rückstände der Kaolinschlemmerei und entstaubt das Material auf maschinellem Wege. **(D. R. P. 191 170.)**

Über die Bereitung von Mörtel aus den Sodarückständen im Gemisch mit Schwefelkiesabbränden siehe **Fr. Kuhlmann, Dingl. Journ. 162, 46.**

Nach **D. R. P. 270 516** wird die Erhärtungsfähigkeit des Kalkmörtels wesentlich verbessert, wenn man den Kalk mit Sand, bei Gegenwart von Kryolith oder einem Gemenge von Fluornatrium und Aluminiumsulfat, löscht. In der Hitze zersetzt sich der Kryolith, schließt den Sand auf und gibt an den Kalk Aluminat ab, so daß der Mörtel hydraulische Eigenschaften erhält.

Zur Herstellung von Mörtel schließt man den Sand nach **D. R. P. 267 681** in der Weise auf, daß man ihn in grubenfeuchtem Zustande mit Kieselfluorwasserstoffsäure übergießt, erwärmt, das gebildete Siliciumfluorid in Wasser leitet und die wässerige Lösung der entstandenen Kieselfluorwasserstoffsäure und der ausgeschiedenen Kieselsäure dem aufzuschließenden Mörtelsande in der zweiten Partie zugibt.

Um Sand für Formsande, Kunststeine, Teerpappenbelag, Mauerputzzwecke oder Gipsdielen zu rauhen und so die Festigkeit der Massen zu steigern, ätzt man ihn durch mehrwöchige Behandlung mit geringen Mengen trichterförmige Ätzungen erzeugender gasförmiger Fluorwasserstoffsäure. Mit Ammoniumfluorid kann man in einer Drehtrommel, namentlich wenn man gleichzeitig erwärmt, denselben Effekt in wenigen Stunden erzielen. **(D. R. P. 325 613.)**

Das zur Mörtelbereitung dienende Wasser soll, wie erwähnt, möglichst salzarm sein und es empfiehlt sich daher nicht, wie es zuweilen geschieht, Salzlösungen zuzusetzen, da der Zweck, das Einfrieren des Mörtels zu vermeiden, nicht erreicht wird und die Mauern überdies zu Ausblühungen neigen.

Verwendet man zum Anmachen des Kalkmörtels schwefelsäurehaltiges Wasser oder setzt man 5% des Kalkes Gips zu, so kann man auf 1 Tl. Kalk 5—6 Tl. Sand, also fast die doppelte sonst übliche Menge zusetzen. (**Scotts** selenitischer Mörtel **Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 1451.**)

Zur Bereitung eines hochporösen Mörtels rührt man die Mörtelbestandteile mit Wasser an, das man vorher mit Kohlensäure, Ammoniak, schwefliger Säure oder einem anderen, leicht wasserlöslichem Gase gesättigt hat. (**Norw. P. 30 878.**)

Die aus Magnesiumsulfat und Calciumsulfat bestehenden Salzanflüge an Mauerwerk lassen sich durch Abwaschen der Ziegel mit Salzsäure nur scheinbar entfernen, im Gegenteil, es bilden sich unter dem Einfluß der den Ziegelscherben zerstörenden Chloride und freier Salzsäure neue Salzmengen, die jene Erscheinung abermals in verstärktem Maße hervorrufen. Mauerwerksausblühungen lassen sich jedenfalls nachträglich nicht mehr beseitigen, sondern man muß vorbeugend schon während der Fabrikation die Ursachen ausschalten, die diese Erscheinung bedingen. (**Tonind.-Ztg. 36, 1149.**) Vgl. das Werk: Krankheiten und Zerstörungen des Ziegelmauerwerks von L. Reese, Leipzig 1915 und **[523]**.

Über Herstellung von ausschlagfreiem Mörtel unter Zusatz von Strontiumcarbonat siehe **D. R. P. 270 815.**

627. Mörtelerhärtung, -verbesserung. Poröser und Trockenmörtel.

Über Terranovaputz und ähnliche Fassadenmassen siehe die Schrift von **Rettig**, Über farbige Trockenmörtel. (**Baumat.-Markt 1912, 375.**)

Die seinerzeit preisgekrönte Methode zur Herstellung eines dauerhaften Wandputzes für Ziegelmauern beschrieb der Erfinder **Ambroselli** in **D. Ind.-Ztg. 1875, 44.** — Vgl. ebd. S. 1608: Avallit, ein neues Putzmaterial für Innenputz.

Ohne Kohlensäureaufnahme trocknet der Mörtel zwar auch, erhärtet jedoch nicht steinartig. Die Kohlensäureaufnahme, die demnach die Grundlage der Mörtelverwendung überhaupt bildet, erfolgt ihrerseits nur, wenn die Bindemasse zwischen 5 und 0,7% Wasser enthält. Um daher nasse Mauern zu trocknen genügt das bloße Heizen und Lüften der neugekalkten Räume nicht, wohl aber bewährt sich das Aufstellen von Kokskörben mit brennendem Inhalt, deren Wirkungsweise auf der strahlenden Wärme und der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure beruht. Es ist noch zu erwähnen, daß allzugroßer Wasserreichtum der Kohlensäureaufnahme ebenfalls entgegenwirkt, besonders wenn die umgebende Atmosphäre hohe Feuchtigkeit zeigt. (**H. B. Lehmann** und **Ch. Nußbaum, Archiv f. Hygiene 1889, 139.**)

Aus Versuchen, die **H. Burchartz** ausführte, um die Erhärtung von Luftkalkmörtel bei zeitweiser Anfeuchtung zu prüfen, geht hervor, daß der zeitweise angenetzte Kalkmörtel höhere Festigkeiten zeigt als der nicht angefeuchtete, da er in ersterem Falle einen höheren Gehalt an Kohlensäure und weniger Hydratwasser enthält. Bei der Erhärtung des Mörtels ohne Anfeuchtung ist eine völlige Umsetzung des Kalkhydrates in kohlensauren Kalk nicht zu erwarten, während diese Umwandlung schon in einem Jahre durchaus vollzogen ist, wenn man nur einmal monatlich der Mörtelschicht oder dem Mörtel Wasser zuführt. (**Tonind.-Ztg. 1911, 1278.**)

Über die Entwicklung des Kohlensäurehärtungsverfahrens für frische Mauerungen siehe **E. Schleier, Tonind.-Ztg. 44, 921.**

Nach M. Gary, Deutsche Bauztg. 1912, 10 u. 1913, 8 kommen 3 Wege der Verbesserung des gewöhnlichen Mörtels in Betracht: 1. Zusatz geringer Mengen von Portlandzement zum Kalkmörtel, 2. die Benutzung hydraulischer Zuschläge anderer Art und 3. die anderweitige Ablöschung des Kalkes, wobei die Kieselsäure des Sandes teilweise aufgeschlossen wird (Trockenmörtel). Magerer Kalkmörtel 1 : 5 mit 0,5 Raumteilen Zementzusatz hat dieselben Eigenschaften wie Mörtel 1 : 2 mit 0,15 Raumtl. Zement. Auch Zusatz von Traß oder Kieselgur verbessert die Eigenschaften des Mörtels wesentlich.

Vergleichende Mörteluntersuchungen an Mauerwerkskörpern ergaben, daß bei gebrannten Tonziegeln ein Zusatz von 30 Tl. bei Kalksandsteinen bei einem Zusatz von 60 Tl. Portlandzement zum Kalkmörtel eine Festigkeitszunahme bewirkt, während Romanzementmörtel 1 : 5 kaum eine höhere Festigkeit ergab als Weißkalkmörtel. Der trockengelöschte Kalk entsprach im Mischungsverhältnis mit Zement 1 : 7 dem gemischten Mörtel aus Grubenkalk im Verhältnis 1 : 4. (**L. Bloch, Tonind.-Ztg. 37, 2021**; vgl. **O. Wawrzinick, Tonind.-Ztg. 37, 623.**) Auch der Zusatz von Kieselgur, dem Mehl schwach gebrannter Ziegel, Si-Stoff (das ist ein Abfall der Alaunfabrikation), Hochofenschlacke, Basalt- und Kalksteinmehl, befördert die Erhärtung. des Mörtels, vermindert die Absetzneigung der Mörtelstoffe und führt zu trockenem Mauerwerk. (**M. Garry, D. Bauztg. Mitt. 9, 78.**) Vgl. auch die Anfertigung von Weiß-Stuckputzarbeiten aus 2 Tl. gelöschtem Kalk, 1 Tl. Gips und etwas Sand nach **Polyt. Notizbl. 1875, 212,** doch wird dadurch der Mörtel nicht verbessert.

Zur Herstellung einer festhaftenden Putzschicht auf feuchten Wänden überstreicht man die Fläche nach D. R. P. 10 417 mit 2 Lagen gewöhnlichen Kalkmörtels, glättet und trägt eine dritte Lage eines sehr fetten Kalkes auf, dem man etwas Alaun zusetzt.

Zur Verbesserung des Weißkalkes mahlt man dem gebrannten Material zur Erhöhung seiner Bindefähigkeit gemahlene Braunkohlenasche bei. (**H. Luftschitz, Tonind.-Ztg. 1921, 787 u. 796.**)

Bezüglich der Methoden zur Verbesserung der Bindekraft des Kalkes durch Zusatz von Portlandzement oder Traß, Ziegelmehl, Bimssand und Schamotteschlackenmehl siehe die Werke von Lamock, Die Sackkalkherstellung, Berlin 1909, ferner [635].

Einen hochporösen Mörtel erhält man nach **Norw. P. 32 772** durch Vermischen des Sandmörtels mit solchen Metallen oder Metalloiden, die mit Wasser oder zuzusetzenden alkalischen Lösungen Wasserstoffgas entwickeln, das die Masse gasig auftreibt.

Nach der ursprünglichsten, heute noch auf dem Lande geübten Methode löscht man zur Mörtelbereitung Fett- oder Weißkalk mittels großer Wassermengen, läßt die Masse dann lange Zeit in der Grube liegen und mischt nach Bedarf den Kalk mit Sand. Neuerdings übernehmen eigene Mörtelwerke diese Bereitung und liefern den Putzmörtel in der gewünschten Farbe und Struktur genau den Anforderungen des Baumeisters entsprechend. Zur Bereitung dieser Putzmörtel, besonders der Trockenmörtel, die ein Gemenge von sorgsam gelöschtem und gemahlenem Kalk mit Magerungsstoffen darstellen, sind die Eigenschaften des gewählten Kalkes von größter Bedeutung. Er soll gut binden, sehr ergiebig sein und, wie die besonders geeigneten Dolomitkalke, hydraulische Eigenschaften und fetten Charakter besitzen, wobei Maßnahmen zur Erhöhung der Festigkeit nur für Mauermörtel in Betracht kommen, für Putzmörtel kommt die Festigkeit weniger in Frage. Zur Verarbeitung gewöhnlicher Weißkalke gibt man Zusätze von Hochofenschlacke, Traß oder Sand mit löslicher Kieselsäure und ferner harte Gesteine (Granit, Quarzit, Porphyr, Phonolith und Basalt), aber auch Sedimentgesteine (Marmor, Grauwacke, Schiefer, und kalkechte Erdfarben, die die Färbung bzw. Körnung des Mörtels hervorrufen, ebenso wie es für Spezialzwecke Silberkies, glitzender Glimmer, Carborundum und Seemuscheln tun. In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1032** finden sich weitere Angaben von **Urbach** über Einzelheiten der Mörtelbereitung, die Entsäuerung des Putzes beim Abwaschen, die Wolkenbildung, die Verwendung von wasserabstoßenden Trockenmörteln usw. Vgl. **Tonind.-Ztg. 1911, 969.**

Zur Herstellung von Trockenmörtel verwendet man den pulverig getrocknete vorher gesumpften Weißkalk als Bindemittel für die zur Färbung dienenden, sowie die zur Mörtelbildung nötigen Zuschläge. Die Farbe der so hergestellten farbigen Trockenmörtel wird weniger ungünstig beeinflußt, als durch den bei Wasserzusatz stärker ätzend wirkenden gebrannten Weißkalk. **(D. R. P. 225 206.)**

Zur Herstellung von Trockenmörtel löscht man das Gemenge von calciumcarbonathaltigem Sand und gebranntem Kalk bei Abwesenheit leicht zersetzlicher katalytisch wirkender Chloride (Magnesium, Calcium, Aluminium, Ammonium, Eisen) in der Wärme bei etwa 80—100°. Es bildet sich so eine hydraulische Doppelverbindung und zugleich bewirkt die freiwerdende Salzsäure eine gewisse Aufschließung des tonigen Sandes, der bisher in der Mörtelindustrie verworfen wurde, soweit es sich bei diesen Sanden um kalkhaltigen Ton handelt. **(D. R. P. 275 607.)**

Eine Vorrichtung und ein Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Trockenmörteln ans schwerlöschendem Kalk in mehreren Stufen unter Ausnützung der Vorlöschwärme zum Fertiglöschen ist in **D. R. P. 270 649** beschrieben.

Zur Bereitung von treibfreiem Trockenkalk löscht man gebrannten Kalk in 100° heißem Zustande mit überhitztem Wasserdampf in offenen Gefäßen und erhält so ein Produkt, das bis zu einem gewissen Grade hydraulische Eigenschaften besitzt. **(D. R. P. 329 943.)**

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der Trockenmörtel, der ebenso raumbeständig und ebensowenig zu Ausplatzungen durch Sprengkörper neigt wie Naßmörtel letzteren bald gänzlich verdrängt haben wird. **(Tonind.-Ztg. 1918, 710.)**

628. Literatur und Allgemeines über hydraulische Zemente.

Deutschl. Portland-(Roman-)zement 1/2 1914 E.: 902 862; A.: 4 467 006 dz.

Zwick, H., Hydraulischer Kalk und Portlandzement, ihre Rohstoffe, physikalischen und chemischen Eigenschaften. Bearbeitet von A. Moye. Wien und Leipzig 1909. — Kühl, H. und W. Knothe, Die Chemie der hydraulischen Bindemittel. Leipzig 1915. — Blumenthal, F., Die Hydration von Portlandzement, Eisenportlandzement und Hochofenschlacken. Charlottenburg. — Burchhartz, H., Hydraulische Kalke und Bindemittel anderer Art als Kalk und Zement. Berlin 1912. — Kasai, S., Portlandzement mit Puzzolanzusatz. Ein Beitrag zur Meerwasserfrage. Berlin 1911. — Schmidt, O., Der Portlandzement. Stuttgart 1906. — Das kleine Zementbuch. Verein der Portlandzement-Fabriken 1901. — Castner, W., Der Zement und seine Verwertung. 3. Aufl. 1900. — Tormin, R., Zement und Kalk, 3. Aufl. von Gerstenbergs Zement. 1892. — Germer, H., Mörteluntersuchungen. 1910. — Unna, Bestimmung rationeller Mörtelmischungen. 1903. — Naske, C., Die Portlandzementfabrikation. Leipzig 1909. — Hauenschild, Katechismus der Baumaterialien, 2. Teil: Die Mörtelsubstanzen. Wien 1879. — Nöthling, E., Die Baustofflehre. Leipzig 1904. — Arlt, F. R. v., Laboratoriumsbuch für die Zementindustrie. Halle 1910. — Schoch, K., Die Aufarbeitung der Mörtelmaterialien Zement, Kalk und Gips. Berlin 1913. — L. Kiepenheuer, Wasserkalk. Allgemeinverständliche Monographie. Bonn 1911.

Beiträge zur chemischen Zusammensetzung des Zementes bringt **J. Bujor** in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 80.**

Angaben über die Zementindustrie Jugoslawiens 1922 finden sich in **Chem.-Ztg. 1922, 676,** über die Zementindustrie Polens 1913—1921 **ebd. S. 692.**

Unter Zement verstand man ursprünglich Substanzen, die mit gebranntem Kalk vermischt, einen unter Wasser erhärtenden und beständigen Mörtel lieferten, später wurde die Bezeichnung auf alle Mörtel ausgedehnt, die unter Wasser erhärten. Zement ist demnach ein mit Wasser allein ohne Mitwirkung der Luftkohlensäure steinartig erhärtendes Bindemittel, bestehend aus kalkreichen aufgeschlossenen Silicaten, die zum Teil natürlich vorkommen wie die Puzzolanerden der Römer, meist jedoch durch Brennen von tonigen Kalksteinen (Wasserkalke) oder Gemischen von Ton und Kalkstein (Zemente) künstlich erzeugt werden. In jedem Falle ist die grundlegende Forderung, die man an einen Zement stellt, seine Eigenschaft mit Wasser in kurzer Zeit aus sich selbst heraus zu erhärten. Diese Eigenschaft ist dem reinen, aus den genannten Materialien bereiteten Zement eigen, und wenn demnach Zusatzstoffe irgendeiner Art, z. B. Hochofenschlacken, die an sich das Erhärtungsvermögen unter den genannten Bedingungen nicht besitzen, beigegeben werden, so muß dieser Zusatz gekennzeichnet werden, wenn er auch die Eigenschaften des Zementes in irgendeiner Weise verbessert. **(Th. Klehe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 933;** vgl. auch **O. Schwabe, ebd. 1265.)**

Nach **Sasse** kann übrigens Zement durch Zuschläge weder verlängert noch verbessert werden. **(Tonind.-Ztg. 44, 963.)**

Außer den eigentlichen Zementen, Portland- und Romanzement (aus Kalkstein und 25% Ton erbrannt), und dem Wassermörtel mit 10—20% Ton kennt man noch die sehr kieselsäurereichen Puzzolanzemente, zu denen der Bimsstein mit schwach hydraulischen Eigenschaften, vor allem aber der Eifeltraß, ein Analogon der italienischen Puzzolane, gehören.

Zemente für tropisches Klima sollen viel Kieselsäure und wenig Tonerde enthalten und etwa die Zusammensetzung 22—24% SiO_2, 5—7% Al_2O_3, 62—65% CaO, 0—4% MgO, 1—2% SO_3, 0,5—3% H_2O und CO_2 zeigen. **(W. C. Reibling** und **L. A. Salinger,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 846.)**

Portland- und Romanzemente unterscheiden sich durch die Brennart. Letztere werden so bezeichnet, weil sie den Puzzolanmörteln der Römer gleichen, Portlandzemente als Nachahmungen des natürlich vorkommenden Portlandstones. Man erhält die Portlandzemente durch Erhitzen von tonarmem Kalkstein (75% Calciumcarbonat) oder Kalkmergel und Ton (25% Aluminiumsilicat) oder Tonmergel bis zum Sintern, Romanzemente werden je nach der Zusammensetzung der ähnlichen Mischung bei niedrigeren Temperaturen, jedenfalls unterhalb der Sinterungsgrenze erbrannt. Die Romanzemente, deren Gehalt an freiem Ätzkalk oft bis zu 50% beträgt und die demnach keine Lagerung vertragen, deren Festigkeit auch trotz des raschen, unter Wärmeentwicklung erfolgenden Abbrennens jene der Portlandzemente bei weitem nicht erreicht, werden immer mehr durch diese, durch Wasserkalk- und Schlackenzemente verdrängt.

Statt des Ausdruckes Romankalk empfiehlt es sich nach **E. Braun,** besser die Bezeichnung Halbwasserkalk zu wählen. **(Tonind.-Ztg. 44, 1046.)**

Den Romanzementen reihen sich die sog. weißen aus möglichst eisenfreien Rohstoffen wie Kaolin, Marmor oder Feldspat ebenfalls unter der Sinterungsgrenze erbrannten Zemente an.

Wasserkalk oder Zementkalk ist schließlich ein aus 10—20% Ton enthaltendem Kalkstein erbrannter, nur in Form des trocken meist schon in der Fabrik gelöschten Hydratmehles abbindender, billiger Zement (bei einem Tongehalt von mehr als 25% identisch mit Romanzement), der wegen seines Kalkreichtums zur Ausführung leichter Wasserbauten stets mit Zuschlägen von Traß oder kieselsäurereichen Zementen verarbeitet wird.

Auf die Herstellung des Romanzementes durch Brennen der im Themseschlamm vorkommenden tonhaltigen Kalksteineinsprengungen erhielt **Parkes** 1796 ein Patent, das erste hydraulische Bindemittel stellte jedoch schon 1756 **Smeaton** durch Brennen eines tonigen Kalksteines her. Die Entwickelung der Zementindustrie beginnt mit dem Jahre 1824, als **Aspdin** ein englisches Patent auf die Bereitung einer zu brennenden und zu pulvernden Mischung von Ton und Kalk nahm. Der Anspruch besagt, daß ein getrocknetes Gemenge von Kalkstein, gebrannt und gelöscht, oder der Staub von mit Kalkstein gepflasterten Wegen zusammen mit Ton in einem Kalkofen so lange gebrannt werden soll, bis alle Kohlensäure entwichen ist; das gebrannte, gemahlene Pulver war dann zum Gebrauche fertig und stellte ein Produkt dar, das man heute als Romanzement bezeichnet und durch Brennen tonhaltiger Kalksteine gewinnt. Portlandzement ist jedoch ein Brennprodukt kalk- und tonhaltiger Materialien nicht nur bis zur Entfernung der Kohlensäure, sondern bis zur Sinterung des Materiales. 1852 wurde bei Stettin die erste Zementfabrik von **H. Bleibtreu** errichtet und mit der zugleich geschaffenen analytischen Grundlage begann erst die eigentliche Fabrikation.

Auf die ausführliche Arbeit über die Entwicklung der Zementindustrie von **Goslich jun.** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1745** sei besonders verwiesen. Vgl. F. Quietmeyer, Zur Geschichte der Erfindung des Portlandzementes. Berlin 1912.

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1111** (vgl. auch **S. 1745**) erörtert **Goslich jun.** den mechanischen Teil der Zementfabrikation, die verschiedenen Vorteile der Dünnschlämmerei und des Trockenmahlprozesses und schließlich die verschiedenen Ofenkonstruktionen, besonders den Drehrohrofen, der heute allgemein zur Zementerzeugung dient.

629. Portlandzement. Rohstoffe, Herstellung.

Den eingeführten Normen zufolge ist Portlandzement ein hydraulisches Bindemittel mit mindestens 1,7 Tl. Calciumoxyd auf 1 Tl. löslicher Kieselsäure, zusammen mit Tonerde und Eisenoxyd, hergestellt durch feine Zerkleinerung und innige Mischung von Kalk und gewissen Tonsorten und einen Brennprozeß, der mindestens bis zur Sinterung, nicht aber bis zum Schmelzen der Masse führt.

Bei der erforderlichen Temperatur, nämlich Weißglut, wird der Ton vollständig vom Kalk aufgeschlossen; es bilden sich Kalksilicat und Kalkaluminat als Hauptbestandteile der gebrannten Masse, nebenbei kieselsaure Alkalien, kieselsaure und tonsaure Magnesia, schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk. Die beste Garbrenntemperatur für Portlandzement liegt bei 1500°. Die bei 1410° gebrannten Klinker zeigen ebenfalls durchaus normales Aussehen, sind jedoch nicht so volumbeständig. **(H. P. Bonde, Tonind.-Ztg. 1909, 1310.)**

Die Hauptbestandteile des Portlandzementes sind $3\,CaO \cdot SiO_2$, ferner $2\,CaO \cdot SiO_2$ und $3\,CaO \cdot Al_2O_3$, von denen die erstgenannte Verbindung etwa 30—35% eines normalen Portlandzementes ausmacht und allein ausschlaggebend für das Erhärten ist. Jede Verbesserung des Zementes muß daher auf eine Erhöhung des Prozentgehaltes dieser Verbindung zielen und muß weiter die Gleichgewichtsbeziehungen der genannten drei Verbindungen bei hohen Temperaturen aufrecht erhalten. **(G. A. Rankin, J. Franklin-Inst. 181, 447.)**

Über hochwertige Zemente, die theoretisch aus reinem Tricalciumsilicat bestehen sollten, siehe die Ausführungen von **Wolf, Tonind.-Ztg. 1921, 94.**

Als Kalkmaterial dienen bei der Portlandzementerzeugung weiche oder Tuffkalke, in England auch Kreide; magnesiareiche dolomitische Kalke sind ungeeignet.

Zur Verarbeitung von Sodarückständen auf Zement laugt man sie mit Wasser aus, preßt den von Alkalien und Schwefelverbindungen gereinigten kohlensauren Kalk ab, mischt den Schlamm im passenden Verhältnis mit Ton, formt, trocknet und brennt das Gemenge. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 333.)**

Über die Bereitung von Zement aus den Sodarückständen im Gemisch mit Schwefelkiesabbränden s. **Fr. Kuhlmann, Dingl. Journ. 162, 46.**

Der Scheideschlamm der Zuckerfabrikation liefert zur Herstellung von Kalksandsteinen geeigneten Luftmörtel bzw. mit Lehm gemengt und gebrannt einen hydraulischen Kalk, der zur Bereitung von Wassermörtel dienen kann. Wenn das Gemengeverhältnis Kieselsäure plus Tonerde plus Eisenoxyd zu Kalk so wie 1 zu 2 streng eingehalten wird, erhält man ein Produkt, das auch zu einem guten Zement führt, selbst wenn der Gehalt des Scheideschlammes an organischen Substanzen bis 10% Trockensubstanz betrug. Diese organischen Bestandteile bewirken die Reduktion von Sulfaten und des größeren Teiles des Sulfidschwefels. **(D. Zuckerind. 1916, 915.)**

Zur Gewinnung von Zement aus dem Zuckerfabrikations-Saturationsschlamm setzt man schon den mit Kalkmilch verrührten Zuckersäften im Saturateur die entsprechende Menge silicathaltiger Stoffe zu und brennt den abgepreßten Schlamm wie üblich. Die Reinigung der Zuckersäfte wird nicht behindert, im Gegenteil sollen sich auch Säfte schon angefaulter Rüben günstig reinigen lassen. **(D. R. P. 213 919.)**

Über die Verwertung der Abfälle aus den Kalksteinbrüchen (Grutz, das ist Kalkstein, Letten nnd Sand) als Zementrohmaterial siehe **Siegemann und Gary, Mitt. v. Materialprüfungsamt 1911, Ergänzungsheft 1.**

Über die Verwendung von Austernschalen zur Zementerzeugung siehe **L. Hermes, Tonind.-Ztg. 1917, 171.**

Auf Grund der Tatsache, daß Calciumsulfat einer Kieselsäure und Kalk enthaltenden, sinterungsmittelfreien Zementrohmischung als Sinterungsmittel zugesetzt, leichte und durchgreifende Sinterung der Masse herbeiführt und das Zerrieseln des sich abkühlenden Brenngutes verhindert, erzeugt man langsam bindende tonerde- und eisenoxydfreie oder arme Zemente in der Weise, daß man einen Rohsatz aus Kieselsäure, Kalk und Calciumsulfat bis zur Sinterung brennt und dann mahlt. **(D. R. P. 289 709.)**

Zur Herstellung von Zement oder hydraulischem Kalk erhitzt man Gips oder Anhydrit, Ton und Kohle unter Einleiten von Wasserdampf zum Glühen, wobei zur Reduktion des Gipses genügend Kohle im Überschuß sein muß, so daß man als Nebenprodukt schweflige Säure gewinnt. **(D. R. P. 324 570.)**

Nach dem Zus.-Pat. erhitzt man zuerst Gips und Ton allein mit Kohle, mahlt das Produkt und mischt ihm dann erst gelöschten Kalk bei **(D. R. P. 326 216).** Vgl. **Bd. IV. [81.]**

Der natürlich vorkommende Anhydrit bindet übrigens wie gebrannter Gips in wenigen Stunden ab und ist daher ein hervorragender Mörtelbildner, wenn man ihn sehr fein mahlt oder geringe Mengen Kalk oder Portlandzement zusetzt. Das Produkt kommt als Leukolith in den Handel. **(F. Hartner, Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 175.)**

Als tonige Rohstoffe werden kieselsäurereiche (60—70% SiO_2), tonerdearme (15—25% Al_2O_3), eisenhaltige (5—12% Fe_2O_3) Tone bevorzugt. Die kieselsäurearmen Kaoline sind abzulehnen, ebenso wie alkalireiche Ausgangsmaterialien zu vermeiden sind, da Alkali die Sinterungstemperatur herabsetzt.

Portlandzement wird durch einen Gehalt von bis zu 8% Magnesia in seiner physikalischen Eigenschaft kaum verändert, höhere Zusätze bewirken raschen Abbindungsbeginn und langsame Abbindezeit, ferner anfänglich geringe Festigkeit der erzeugten Mörtel, die bei längerer Lagerung gleichmäßig zunimmt. (Vgl. dagegen **R. Dyckerhoff, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 425.)**

Über die Eigenschaften von Portlandzement mit hohem Magnesiagehalt, der jedoch höchstens 5% der ganzen Masse betragen soll, siehe die ausführlichen Angaben in **Zement 4, 31, 43, 51** u. **55.**

Die Rohstoffe werden trocken gemahlen, von natürlicher Feuchtigkeit befreit, weiter bis zur Staubfeinheit zerkleinert und mit Wasser zu Ziegeln brikettiert, die dann in Ringöfen, neuerdings fast ausschließlich in Drehöfen, schließlich bei Gelbglut zu harten Klinkern gesintert werden. Diese werden zu Mehl gemahlen, das in Silos gelagert wird.

630. Portlandzement, Einzelverfahren, Fabrikationszusätze.

Eine Anzahl älterer Verfahren zur Herstellung und zum Brennen von Portlandzement ist in den **E. P. 16 950, 9357** von **1884** und **5442** und **1778** von **1885,** ferner in den **A. P. 347 367, 342 784, 333 370, 339 673** und **343 182** beschrieben.

Ein Verfahren der Behandlung von Zementklinkern mit Wasserdampf und Kohlensäure ist in **D. R. P. 259 343** beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung von Portlandzement aus tonhaltigen Materialien und Kalk ist dadurch gekennzeichnet, daß man das nicht gemahlene Gemenge von Ton oder Tonschiefer mit Kalkstein, Kreide, Mergel oder Wiesenkalk zwecks Lockerung des Materialgefüges bei Rotglühhitze vorbrennt, worauf erst die Zerkleinerung erfolgt. **(D. R. P. 110 824.)**

Um bei der Herstellung von Portlandzement an Brennstoff zu sparen, befreit man die Rohstoffe zuerst in Ringöfen von der Kohlensäure, bereitet dann auf und brennt nun erst in Drehrohröfen fertig. **(D. R. P. 149494).**

Zur Herstellung von Portlandzement durch Schmelzen der Rohstoffe in reduzierender Atmosphäre arbeitet man unter so hohem Druck, daß die Abscheidung der Kohlensäure aus dem Calciumcarbonat vor dessen Verflüssigung verhindert wird. Der Kalk schmilzt so leichter und vereinigt sich im geschmolzenen Zustande schneller mit der vorhandenen Kieselsäure und Tonerde. **(D. R. P. 151 809.)**

Nach **Norw. P. 32 770** brennt man den Zement mittels der heißen Gase von Luftverbrennungsöfen und verarbeitet die Gase dann auf Stickoxyde.

Nach **D. R. P. 140 989** setzt man der etwa 18% Silicate enthaltenden Zementrohmasse, auf die Silicate bezogen, die 3—4fache Menge calcinierte Soda zu und vermag so die Schmelztemperatur der Masse wesentlich herabzusetzen. Man laugt dann den überschüssigen Alkaligehalt mit kochendem Wasser aus. An Stelle der tonhaltigen Rohstoffe verwendet man nach dem Zusatzpatent zur Verhütung der teilweisen Lösung der Tonerde Sand oder reine Kieselsäure in rohem oder gebranntem Zustande. **(D. R. P. 151 810.)**

Beim Brennen des Zementes vermischt man die als Brennstoff dienende Kohle vorher mit Flußspat, Eisenerz, Chromerz, Kieselsäure oder Hochofenschlacke, die beim Brennen aufschließend auf den Zement wirken und die Brennzeit herabsetzend den Brand bei niedrigerer Temperatur ermöglichen. **(A. P. 850 778.)**

Ein Verfahren der Herstellung von Rohsteinen aus Zementmasse und zerkleinertem Brennstoff ist durch die Anwendung des für die Krümelung von Zementtonmasse bekannten Einmengens des Brennstoffes nur in die Außenschicht gekennzeichnet. Es wird an Brennstoff gespart, die Klinker werden dichter und es treten keine Verfärbungen auf. **(D. R. P. 285 602.)** Nach dem Zusatzpatent preßt man das Gemenge von Zementmasse und Brennstoff nur einseitig auf die Rohzementformlinge auf, wodurch erreicht wird, daß die Formlinge leicht und vollständig durchbrennen, keine Kohlenreste zurückhalten und reine Klinker liefern. **(D. R. P. 286 423.)**

Vgl. die Verfahren zur Herstellung und zum Brennen eines Ofenbeschickung aus mehligen oder krümeligen Rohstoffen, wie z. B. Rohzementmasse, Kalk, Magnesit und Dolomit nach **D. R. P. 258 970, 259 344, 259 410, 259 480** und **263 050.**

Zur Verbesserung von Portlandzement erhitzt man das ihm im fertigen Zustande zuzusetzende Granit- oder Dioritmehl vorher mindestens zwei Stunden auf etwa 1000° und setzt auch dem aus diesem Zement herzustellenden Beton, um ihn völlig homogen und widerstandsfähig zu machen, gebrannte Stücke von Granit oder Diorit, die in der gleichen Weise vorbehandelt wurden, als Füllstoffe zu. **(D. R. P. 293 124.)**

Zur Herstellung von Portlandzement setzt man den mit hydraulischen Eigenschaften begabten Rohmaterialien im Naßverfahren etwa 0,25% Rohrzucker oder Oxysäuren und ähnliche Stoffe zu, die dem Schlamm seine hydraulische Beschaffenheit nehmen, so daß er sich wie nichthydraulischer Schlamm auch nach langem Stehen leicht aufrühren läßt. Bei der späteren Verarbeitung des Portland- oder Schlackenzementes werden diese organischen Zusatzstoffe dann verbrannt. **(D. R. P. 306 653.)**

Zur Behandlung von Zementrohmasse (Rohmehl, Dickschlamm) vermischt man sie vor dem Brennen mit einer Tonerdechloridlösung oder setzt der nassen Rohmasse trockenes Tonerdechlorid zu, das sich mit dem Calciumcarbonat des Mehls zu Calciumchlorid, Tonerdehydrat und Kohlensäure umsetzt. Letztere entweicht zum Teil, zum Teil bleibt sie in der feuchten

Mischung absorbiert. Man erhält wegen der feinen Ausscheidung von voluminösem Tonerdehydrat geschmeidige, zusammenbackende, leicht formbare Massen, die beim folgenden Erhitzen und Austreiben der Kohlensäure gleichmäßig porös werden und rasch durchglühen, so daß sie weniger Kohle verbrauchen als Zementrohmassen, die ohne Tonerdechlorid gebrannt wurden. **(D. R. P. 308 884.)**

Zur Behandlung von Zementrohmasse (Rohmehl oder Dickschlamm) setzt man ihr vor dem Brennen trockenes Eisenchlorid allein oder im Gemenge mit Tonerdechlorid oder in wässeriger Lösung zu, wodurch Kohlensäure entwickelt wird, die plastischen Eigenschaften der Rohmehlmischung sich erhöhen und der gewonnene Klinker porös und leicht mahlbar wird. Das Salzgemenge kann man im Betriebe selbst aus Kesselasche dadurch gewinnen, daß man sie mit roher Salzsäure sättigt, die Lösung abhebt, und auf 10% Salzgehalt einstellt. Man kann auch rohe Ton- und Magnesiumchloridlauge bei Luftabschluß brennen und dieses Röstprodukt mit Wasser auslaugen. **(D. R. P. 323 290.)**

Zur Bereitung von hellfarbigem Zement mischt man die eisenhaltigen Rohmaterialien mit Calciumchlorid evtl. auch noch mit Kohle und bläst durch die hocherhitzte Masse Wasserdampf. **(D. R. P. 323 521.)**

631. Hydraulische Kalke und zementartige Bindemittel.

Lamock, Die Sackkalkherstellung, Berlin 1909.

Hydraulische Kalke dürfen, soweit sie nicht sofort verwendet werden und soweit sie nicht im gelöschten Zustande als Sackkalk in den Handel gelangen, nur soweit gelöscht werden, daß der an die hydraulischen Bestandteile (Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumoxyd) gebundene Kalk nicht hydratisiert wird, wodurch ein vorzeitiges Erhärten der Masse eintreten würde. Auch bei längerem Lagern in feuchter Luft oder durch Zufuhr von Kohlensäure wird der noch ungebundene Kalk verändert und damit die Güte des Materials herabgesetzt. Schließlich muß bei der Mörtelbereitung für die hinreichende Wassermenge gesorgt werden, besonders wenn man Trockenmörtel verarbeitet, damit die hydraulischen Bestandteile rechtzeitig zur Wirksamkeit kommen. **(W. Vaubel, Tonind.-Ztg. 36, 1299.)**

Zur Herstellung von hydraulischem Kalk verkocht man einen Ziegelmehl - Ätzkalkbrei bis die Ziegelteilchen mit einer dünnen Schicht von kieselsaurem Kalk überzogen sind, glüht die Masse dann und erhält nach dem Mahlen ein Produkt, das den vierfachen Sandzusatz zuläßt und dabei in der Luft wie unter Wasser gleich gut erhärtet. Das Kalkpräparat ist dann verwendbar, wenn eine Probe mit Wasser angerührt in einigen Tagen rissefrei erhärtet. **(D. R. P. 3774.)**

Ein sofort zu verwendender Mörtel aus 1 Tl. gebranntem Kalk, $1^1/_2$ Tl. Wasser, 5 Tl. Ziegelmehl und 1 Tl. ungebranntem Kalk soll sich durch besondere Festigkeit, Frostbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser auszeichnen. **(D. Gewerbeztg. 1864, Nr. 32.)**

Ein dem Portlandzement ähnliches Produkt erhält man durch Mischen tonreicher Mergel (Romanzement), die bis zur Austreibung der Kohlensäure gebrannt wurden, mit hydratisiertem Staubkalk in den Mengen, die zur Portlandzementfabrikation erforderlich sind. **(D. R. P. 66 392.)**

Zur Gewinnung eines treibfreien Sackkalkes brennt man einen Teil von mehr als 74% kohlensauren Kalk und mehr als 10% Tonsubstanz enthaltendem Kalkmergel nur so weit, daß er im Trockenlöschverfahren leicht und völlig zerfällt, und einen anderen Teil so scharf, daß er beim Löschen schwerlöslichen Grieß liefert. Die beiden Produkte werden fein gemahlen und gemischt und ergeben einwandfreien hydraulischen Kalk. **(D. R. P. 329 167.)**

Ein zementartiges Bindemittel wird nach **D. R. P. 105522** hergestellt durch Brennen und Mahlen eines in Ziegel geformten Gemenges von 2 Tl. Kalkstein, je 1 Tl. Ton, Tonmergel, Tonerde und gemahlener Steinkohle mit 2% eines flüssigen Kohlenwasserstoffes unter Luftabschluß.

Nach **D. R. P. 326 216** erhitzt man zur Herstellung von Zement oder hydraulischen Kalk Gips mit überschüssigem Ton, vermischt dieses Zwischenprodukt in Mehlform mit gelöschtem Kalk und erhält so einen den Schlackenzement an Reinheit übertreffenden Zement.

Die Herstellung hydratwasserhaltiger Bindemittel mittels des Dämpfverfahrens aus Kalkhydrat und feinpulverigen, zementbildenden Oxyden oder Silicaten bei Gegenwart überhitzten Wasserdampfes ist in der ausführlichen Patentschrift **D. R. P. 205 083** beschrieben.

Zur Herstellung volumbeständigen, hydraulischen Kalkes dämpft man ein Gemenge von Kalk und Ton, Sand oder sauren Schlacken in einem Verhältnis, das dem hydraulischen Modul entspricht, den man erlangen will, mit gespanntem Wasserdampf und erhitzt die gedämpfte Masse dann allmählich auf etwa 500° so, daß außer der Dämpffeuchtigkeit auch Hydratwasser verdampft und schließlich ein Produkt mit nur 9% Wassergehalt entsteht, das unter Wasser ohne zu treiben abbindet und allmählich erhärtet, wenn man es in Mehlfeinheit so, wie gewöhnlichen Zement, als Mörtel verwendet. Nach dem Zusatzpatent dämpft man nur so lange, bis die gedämpfte Masse aus einem feuchten Gemenge von Monocalciumhydrosilicat, freier von Hydrosilicat eingeschlossener Kieselerde und freiem Kalkhydrat besteht, so daß beim folgenden Erhitzen und Mahlen bis zur Zementfeinheit ein Produkt erhalten wird, das neben 9—11% Hydratwasser teilweise entwässertes Monocalciumsilicat, Kalkhydrat und feine Körner freier Kieselerde mit schon von dem Calciumsilicat angegriffenen Teilchen enthält. Dieser hydraulische Kalk erhärtet nicht wie die bekannten Schlackenzemente, sondern in zwei Phasen, nämlich

zunächst bis zur Hydratisierung des Monocalciumsilicates, das teilweise entwässert ist und dann erst bis zur Reaktion zwischen freier Kieselerde und Kalkhydrat. **(D. R. P. 284 221 und 285 098.)**

Zur Herstellung von Mörtelkalk mit wasserhärtenden Eigenschaften aus reinem silicatfreien Kalk lagert man ein Gemenge von rückgewandeltem gebranntem Kalk, der durch längeres Lagern an der Luft hydratisiert und carbonisiert ist, mit frischem, gebranntem und wassergetränkten Kalk in Silos, wobei unter Wärmeentwickelung ein Kalk entsteht, der, wie Wasserbindekalk, in Mörtelform an der Luft in kurzer Zeit erhärtet. **(D. R. P. 302 319.)**

Zur Herstellung eines die hydraulischen Eigenschaften und die Festigkeit von Kalkmörteln erhöhenden Zuschlages brennt man ein ton- und kalkhaltiges Gemenge mit 25—30% Calciumcarbonat unter Zusatz von Calciumchlorid als Sinterungsmittel unterhalb der Sinterungstemperatur der Ausgangsstoffe zu einem träge mit Wasser reagierenden Erzeugnis, mischt dieses Produkt im Verhältnis von 25—75% mit Kalk und verarbeitet dieses Gemenge wie üblich mit Sand. **(D. R. P. 304 855.)**

Zur Gewinnung von Zement verschmilzt man Tonschiefer oder Feldspat mit etwa 50% CaO enthaltendem kohlensaurem Kalk, und zwar in reduzierender Atmosphäre, und bringt in die Schmelze Magnesiumsulfat oder ein anderes Alkali- oder Erdmetallsalz ein. Zugleich muß soviel Halogensalz, z. B. Calciumchlorid, vorhanden sein, daß das vorhandene Alkali gebunden und bei der niederen Temperatur, die durch den Kalkgehalt gegeben ist, verflüchtigt werden kann. Man erhält so nach diesem **D. R. P. 329 406** in einem Prozeß Zement und Kalisalze. Vgl. **Bd. IV [26]**.

Zur Gewinnung von Zement oder hydraulischem Kalk mit schwefliger Säure als Nebenprodukt glüht man ein Gemisch von Gips mit 10% Kohle und überschüssigem Ton bei Gegenwart von Wasserdampf und erhält so nach dem Mahlen handelsfertigen Zement bzw. hydraulischen Kalk, und da zugleich die Reaktion $3\,CaSO_4 + CaS = 4\,CaO + 4\,SO_2$ vor sich geht, zugleich Schwefeldioxyd, das auf Schwefelsäure oder Schwefel verarbeitet werden kann. **(D. R. P. 324 570.)**

Zur Herstellung des sog. Keene-Zementes brennt man fein gemahlenen Gips im innen befeuerten Drehrohrofen kontinuierlich und neutralisiert die aus dem Ofen austretende Masse mit Kalk. **(A. P. 1 370 968.)**

Raumbeständige, zementähnliche, hydraulische Bindemittel erhält man auch durch trockenes Ablöschen eines Gemenges von scharf gebrannten Kalkmergelstücken mit Ätzkalkpulver. Der das Treiben verursachende Ätzkalk wird, soweit er in der gebrannten Masse enthalten ist, völlig in Kalkhydrat übergeführt, das das rasche Abbinden des viel Tonerde enthaltenden Zementes verzögert, die Mörtel geschmeidig macht, allerdings auch eine Herabsetzung der Anfangsfestigkeit bewirkt und die Wassererhärtungsfähigkeit der Mörtel mindert. Zur Aufbesserung der Produkte setzt man ihnen daher lösliche Kieselsäure oder geeignete Puzzolane zu und erhält dann auch aus Mergeln mit zwischen 70 und 90% Calciumcarbonat portlandzementartige Bindemittel. **(D. R. P. 300 397.)** Vgl. **D. R. P. 293 825.** Dieses die normierten Bedingungen nicht erfüllende portlandzementartige Erzeugnis, das als Schwerkalk in den Handel gebracht werden soll, kann nach einer Ausführungsform des Verfahrens auch in der Weise erhalten werden, daß man ein Gemenge von Kalk und Ton scharf brennt, unter Zusatz von Ätzkalk fein mahlt und dann einem intensiv wirkenden Trockenlöschprozeß unterwirft. **(D. R. P. 301 118.)**

Siehe die günstige Beurteilung der nach den **D. R. P. 293 825, 300 397** und **301 118** hergestellten neuen Mörtelstoffe (reines Kalkhydrat und Zementhydrat) durch **H. Kühl** in **Tonind.-Ztg. 1918, 17, 37** u. **53.**

Dagegen weisen **D. Hall, H. Fabesch** und **B. Hosmann** auf die Wertlosigkeit dieser Verfahren hin, die überdies mit zum Teil schon verlassenen Arbeitsweisen übereinstimmen und nur die Herstellung eines handelsüblichen Zementkalkes bezwecken. **(Tonind.-Ztg. 1918, 119, 141, 225, 237 und 247.)**

632. Zementmörtel. Erhärtung, Treiben, Frosteinfluß.

Ein deutscher Zement enthält im Durchschnitt 64% CaO, 22% SiO_2, 7% Al_2O_3, 3% Fe_2O_3, 2% MgO, 2% SO_3, daneben 1% Alkali, Spuren Sulfidschwefel, 1% in Salzsäure unlösliche Bestandteile und Kohlensäure nebst Wasser, also eine Fülle von Stoffen, die im Mörtel, Beton oder sonstigen Baumaterial untereinander und mit Substanzen der Umgebung in Wechselwirkung treten können. So erzeugt z. B. zu hoher Kalkgehalt, Anwesenheit von Fremdstoffen, besonders Magnesia, wenn sie in der Menge von mehr als 5% vorhanden ist, das Treiben des Zementes, sein Volum verändert sich und es treten Risse und Dehnungen auf. Auch der unter Aufnahme von 12—15% Wasser und kaum erkennbarer Erwärmung vor sich gehende Abbindeprozeß, der bei kieselsäurereichen Normalbindezementen in 2—4 Stunden, bei Schnellbindern in $^1/_2$ Stunde erfolgt (Gießzemente, tonerdereiche Arten), ist in hohem Maße von der Zusammensetzung der Rohstoffe, der Art der Fabrikation und Mahlung usw. abhängig. Über die Einwirkung des Wassers, besonders des Meerwassers und anderer Salzlösungen, wie überhaupt über die Vorgänge des Abbindens und Erhärtens der Zementmörtel (Zement-Sandgemenge, evtl. mit Kalkzusatz) oder des Betons, in dem der Zement als selbständiger Baustoff, als Kitt für den beigegebenen Kies auftritt, ist wissenschaftlich noch so wenig ergründet, daß die ganze Industrie auf rein empirischer Grundlage ruht. Über Eisenbeton-(Monier-)bau siehe die einschlägige Literatur, vgl. **[153]**.

Ein Verfahren zur Bearbeitung von Zementmörtel ist dadurch gekennzeichnet, daß man ihn im feuchten Zustande unter gleichzeitiger seitlicher Verschiebung der einzelnen Körner,

z. B. durch Bewegung unter einer schweren Walze oder durch Kollern, hohem Druck aussetzt, wodurch die vorzeitige Erhärtung des Mörtels vermieden werden soll. **(D. R. P. 66 415.)**

Michaelis sen., Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel. Dresden 1909.

Die Theorien der Erhärtung der hydraulischen Bindemittel, geprüft an den neuesten Beobachtungen, erörtert **F. M. Meyer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 711.**

Die Ursachen, die die Erhärtung des Portlandzementes beeinträchtigen, sind vor allem in der Art des verwendeten Sandes gelegen, dann aber ist häufig die unrichtige Verarbeitung oder Behandlung des Mörtels schuld, wenn die Erhärtung nicht in dem gewünschten Sinne erfolgt. Hierhin gehört vor allem das sog. Stören des Zementes, das ist seine Weiterverarbeitung, nachdem die Abbindung schon begonnen hat, ferner zu großer Wasserzusatz, das sog. Ersäufen des Zementes oder Mangel an Feuchtigkeit. Schließlich üben naturgemäß auch Fremdstoffe (Pflanzenöle, Salze, organische Stoffe) ihren ungünstigen Einfluß aus.

Das Abbinden des Portlandzements geschieht in drei Perioden. Der ersten sehr hoch steigenden Erwärmung und Abkühlung folgt nach einiger Zeit eine schwächere Erwärmung und darauf tritt die Erhärtung ein, die erst im Laufe von Jahren vollständig wird. **(Baumat.-Markt 13, 828.)**

Nach **Rohland** verläuft der Abbindeprozeß des Zementes im destillierten Wasser ebenso wie im gewöhnlichen, da die in diesem gelösten Salze in viel zu geringer Menge vorhanden sind, als daß sie nennenswerten Einfluß ausüben könnten. **(Portlandzement-Ind. 1, 357.)**

Aus Versuchen, die **H. Burchartz** unternahm, um den Zusammenhang zwischen dem Verhalten des Zementes beim Abbinden und der Dauer des Lagerns des angemachten Mörtels festzustellen, geht hervor, daß die Festigkeit des Mörtels um so mehr leidet, je länger er nach dem Anmachen lagert, daß ferner die Festigkeit am meisten bei jener Zeitdauer des Lagerns abnimmt, bei der nach den Abbindeversuchen der Zement abzubinden beginnt, und daß schließlich der Festigkeitsrückgang der gelagerten Mörtel mit zunehmender Höhe des Wasserzusatzes abnimmt und die Festigkeitsergebnisse der mit höherem Wasserzusatz angemachten Mörtel nach kurzem Lagern bessere sind als der mit wenigem Wasser zubereiteten. **(Mitt. v. Materialprüfungsamt 1911, 164.)**

Zementwaren erhärten schneller und besser, wenn man sie der Einwirkung gespannten Dampfes unter einem Druck von bis zu 5,6 kg/qcm aussetzt. Es zeigen z. B. zwei Tage alte Betonstücke höhere Festigkeit als solche, die 6 Monate wie üblich gelagert wurden, vorausgesetzt, daß eine richtig erdfeuchte Betonmischung bei Innehaltung einer gewissen Magerungsgrenze nicht unter 24 Stunden zum Abbinden gebracht wurde. **(R. J. Wig, Tonind.-Ztg. 36, 1083.)**

Über die wahre Ursache des Zementtreibens, die in der Wirkung des Krystallisationsdruckes zu erblicken ist, d. h. in der Wirkung zwangsweise gerichteter Kräfte, wie sie bei der Krystallisation in gesättigten Lösungen auftreten, siehe **H. Kühl, Tonind.-Ztg. 36, 1331.** Vgl. **A. F. Colomann, ebd. S. 1123.**

Über Kalk- und Gipstreiben und die Vermeidung der Treibgefahr siehe **H. Kühl, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1338.**

Auf Grund von Versuchen, die **H. Burchartz** mit gefrorenem und wieder aufgetautem Mörtel und Beton anstellte, geht hervor, daß die Abbindezeit vom Zeitpunkte des Auftauens an gemessen selbst dureh tagelanges Verharren des Zementbreies in gefrorenem Zustande keine Veränderung erleidet. Die Erhärtung des Mörtels und Betons wird durch einige Stunden Frost nicht beeinflußt, doch verzögert er in dem Maße als die Frostwirkung dauert, den Erhärtungsfortschritt erhebiich. Mörtel und Beton, die mit viel Wasser weich gemacht sind, haben, nachdem sie dem Frost ausgesetzt wurden, weitaus größere Festigkeit als wenig angefeuchteter, erdfeuchter Mörtel und Beton. **(Mitt. v. Materialprüfungsamt 28, 276.)**

Um Beton während des Verarbeitens gegen Kälte zu schützen, kann man die Stoffe entweder vor der Verarbeitung erwärmen, also heißes Wasses oder Sand und Kies anwenden, die durch Dampfrohre und aufgelegte Tücher warmgehalten werden, oder man kann den Gefrierpunkt des Betons durch Zusätze von Salz oder Calciumchlorid herabsetzen. Im fertigen Zustande behängt man die verarbeiteten Stücke oder Mauern mit Tüchern oder heizt die Räume mit Koksöfen. **(J. S. Nicholl,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2141.)**

Durch Zusatz von Salzlösung zu langsam bindenden Mörteln, z. B. aus 1 Tl. Zement, 1 Tl. Kalk und 3 Tl. Sand, soll man die Frostbeständigkeit der Massen, die dann im achten Monat eine sehr hohe Festigkeit zeigen, wesentlich erhöhen können. **(Möller, Tonind.-Ztg. 1886, 512.)**

Man kann Zementbeton, ohne seine Bindefähigkeit zu beeinträchtigen, sofort nach dem Mischen gefrieren lassen und in diesem Zustande aufbewahren. **(D. R. P. 146 243.)** Nach dem Zusatzpatent braucht man nicht unter oder auf die Gefriertemperatur abzukühlen, sondern man erhält auch einen fertigen, haltbar aufbewahrbaren Zementbeton durch Abkühlung der zu verwendenden Rohmaterialien vor der Mischung unter die vorhandene Lufttemperatur. Man bewahrt zu diesem Zweck den Zement bis zur Verwendung in einem kalten Raume auf und besprengt den zuzumischenden Kies- oder Steinschlag längere Zeit ausgiebig mit möglichst kaltem Wasser. **(D. R. P. 163 501.)**

633. Zementfeinde, namentlich Seewasser.

Die inneren Feinde des Zementes sind hoher Kalkgehalt, Magnesia, Gips, Mangan und Sulfidschwefel, die äußeren Feinde Säuren, Meer- und Moorwässer, kohlensäurehaltiges Wasser und fette Öle. Eine Zusammenstellung der Abwehrmittel bringt **M. Gary** in **Mitt. v. Materialprüfungsamt 1919, 12.**

Über den Einfluß des Bodens, der Magnesiumsalze, Gase und anderer im Boden befindlicher schädlicher Stoffe, z. B. des Eisensulfids und Eisenbisulfids auf Beton, siehe die Arbeit von **W. Rodt, Zement 3, 475, 481** und **496.**

Über Beschädigungen von Eisenbeton durch Gaswasser siehe **B. Haas, Chem.-Ztg. 1922, 39.**

Die Einwirkung von Magnesiumsalzen auf Portlandzement erörtert **O. Kallauner** in **Tonind.-Ztg. 36, 377.**

Über die Einwirkung von Mineralwässern auf Zementmörtel siehe die Angaben in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 428.**

Das Verhalten von Portlandzementmörteln in verschiedenen Salzlösungen untersuchte **V. Rodt (Mitt. v. Materialprüfungsamt 33, 229).** Vgl. auch die Arbeit von **P. Rohland** über das Verhalten des Zements bzw. Betons gegen Salzlösungen und Säuren in **Zement 3, 2.**

In chemischen Laboratorien, in denen große Mengen von Säuredämpfen entwickelt werden, hat sich das Verputzen der Wände mit Portlandzement und nachheriges Polieren des Verputzes gut bewährt. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 49.)**

Die Ursachen der Zerstörung von Zement- und Betonröhren, ferner von Mauerwerk für Abwasserkanäle, Sammelbecken u. dgl. und zweckmäßige Schutzmaßnahmen erörtert **A. Splittgerber** in **Wasser und Gas 1920, 677.**

Über Zerstörung von Beton durch sulfathaltigen Hausmüll bzw. sulfathaltige Kanalabwässer siehe **A. Sartori** bzw. **Heyer, Chem.-Ztg. 39, 957** bzw. **40, 102.** Vgl. die Angaben von **H. Nitsche** (Ref. in **Ztrl.-Bl. 1919, IV, 43**) über die Zerstörung des Mörtels, namentlich aus kalkarmen Zementsorten unter dem Einflusse von Calciumsulfoaluminat durch Gipsbildung. Schlackenzemente verhalten sich besser.

Mitteilungen über die Chemie des Salzwasserzementes nebst näheren Angaben über Sand, Stein und Kies, über Verwendung der Puzzolan-Portlandzemente und überhaupt von Zementsorten mit möglichst hohem Silicium- und möglichst niedrigem Aluminiumgehalt, ohne freien Kalk und Gips, bringt auch **H. S. Taft** in **Metallurg. Chem. Eng. 12, 26.**

Eine grundlegende, umfassende Arbeit über das Verhalten des Zementes zum Meerwasser von **R. Dyckerhoff** bzw. **W. Michaelis, A. Stutzer** u. a. findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 377.** Vgl. ebd. die Ausführungen von **A. Stutzer, S. 317.**

Nach **Le Chatelier** ist die vorwiegende, wenn nicht alleinige Ursache der Zerstörung des Zements durch Meerwasser, die Bildung von Calcium-Aluminiumsulfat, der Tonerdegehalt des Zementes kann demnach, wenn er größer als 4% ist, die Seewasserbauten gefährden. Man ersetzt daher einen Teil der Tonerde durch Eisenoxyd, das ein besseres Flußmittel ist als die Tonerde, und in Verbindung mit Kalksulfat die Widerstandsfähigkeit des Zementes erhöht. Verf. beobachtete außerdem, daß ebenso wie die kieselsäurehaltigen Puzzolane auch Brennmaterialasche die Widerstandsfähigkeit des Zementes gegen Salzwasser erhöht. **(Tonind.-Ztg. 1901, 1281 u. 1332.)**

Alle hydraulischen Bindemittel werden durch das Meerwasser zerstört, doch ergeben sich in der Schnelligkeit dieser Zerstörung bedeutende Unterschiede, die auch sonst von einer Anzahl anderer Faktoren abhängig sind. Ein Zement wird um so langsamer zerstört, je geringer sein Gehalt an Tonerde und je höher, wenigstens bei gewöhnlichen Portlandzementen, der Koeffizient, d. h. das Verhältnis des Kalkes zu den Säuren (durchschnittlich 2,0, nie unter 1,7), ist. Die schnellbindenden Zemente mit hohem Calciumsulfatgehalt und hohem Koeffizienten geben zufriedenstellende Resultate und ebenso verleihen Puzzolane, besonders geglühter Ton, und guter Traß den Zementen hohe chemische Widerstandsfähigkeit, da sie in Bindung mit Kalk der Diffusion und damit auch der Auslaugung entgegenwirken.

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 146** soll jedoch das Mischen von Portlandzement mit Puzzolanerde und Sand stets in den Mengen erfolgen, daß der Kalkgehalt der beiden Komponenten sie befähigt sich ebenso zu verhalten wie reiner Portlandzement, und daß dieser Kalkgehalt mit jenem des Portlandzementes in diesem Sinne übereinstimmt.

Schließlich ist die Dichte des Mörtels, also die Menge der wirksamen Bestandteile, der Hauptfaktor für die Konservierung des Mörtels in Seewasser und auch in dieser Hinsicht wirkt der Puzzolanzusatz günstig als er die Dichte des Mörtels steigert. **(H. Le Chatelier, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1110.)**

Auch aus vergleichenden Prüfungen an Portlandzement, Puzzolanportland-, Sandzement und verschiedenen Zementsandmischungen, die **E. Duryee** ausführte, geht hervor, daß Puzzolanportlandzementmörtel im Gegensatz zu gewöhnlichem Portlandzementmörtel im Seewasser eine größere Festigkeitszunahme und überhaupt eine größere absolute Festigkeit erreicht als im Süßwasser. **(Portlandzement-Ind. 1, 311.)**

Ausgedehnte Versuche, welche **Bates, Phillips** und **J. Wig** über die Einwirkung von Salzlösungen und Seewasser auf Zemente anstellten, ergaben: Poröser Zementmörtel oder Beton wird durch das Auskrystallisieren der Salze in den Poren zerstört. Die Reaktionen der Salzlösungen werden sehr verzögert, wenn sich auf der Zementoberfläche infolge der Carbonisation des Kalkes eine undurchdringliche Haut gebildet hat. Unter dem Meeresspiegel bleibender Beton wird nicht

zerstört, wobei die Ebbe- und Flutfrage nicht aufgeklärt ist, ebensowenig wie jene, ob Muschel- und Algensiedlungen die Widerstandsfähigkeit der Zemente befördern. Zement und Beton erhärten im Seewasser ebenso wie im Süßwasser und zeigen mit dem Alter normalen Festigkeitsanstieg. Die Zemente widerstehen dem Seewasser in Mörtelmischung besser als in reiner Form, wobei die Herstellungsart der Zemente von Bedeutung ist, ohne daß zwischen der chemischen Zusammensetzung des Zementes und der Reaktionsgeschwindigkeit mit Seewasser ein Zusammenhang besteht. Der löslichste Stoff des Zementes ist Kalk, der carbonisiert unlöslich wird; Tonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure ebenso wie Magnesia und Schwefelsäure bis zu 1,75% beeinflussen die Löslichkeit nicht bzw. sind praktisch unwirksam. Die Magnesia des Meerwassers wird im Verhältnis zur Löslichkeit des Kalkes im Zement ausgefällt; die Sulfate sind die wirksamsten Bestandteile des Seewassers, ihre Wirksamkeit wird durch die Chloride beschleunigt. Zwei Zoll und mehr von der Oberfläche entfernte, sachgemäß in den Beton eingebettete Eiseneinlagen werden vom Seewasser nicht angegriffen. **(Tonind.-Ztg. 38, 551.)**

Nach Versuchen, die **M. Gassier** während sechs Jahren ausführte, sind die Zug- ebenso wie Druckfestigkeiten der Zementmörtel, wenn man sie mit Bruchsteinsand bereitet, im Meerwasser größer als jene, die mit Seesand angemacht werden. **(Tonind.-Ztg. 36, 1663.)**

Naß angemachter Beton widersteht dem Seewasser besser als trockener, überhaupt sind fast ausschließlich physikalische Momente maßgebend für das Verhalten des Zementes im Seewasser. **(Portlandzement-Ind. 2, 634;** vgl. **Tonind.-Ztg. 37, 680.)**

634. Zement-Silicat-(Traß-, Gur-, Tuff- usw., -Sand-, -Ton)mörtel.

Über die verschiedenen Zusätze von Traß oder löslicher Kieselsäure zu Baumörtel, besonders aber von Portlandzement, der auch in geringen Mengen eine wesentlich schnellere Erhärtung des Mörtels verursacht und seine Festigkeit steigert, siehe **E. Gary, Mitt. v. Materialprüfungsamt 1907, 11.**

Nach **A. Hambloch** haben sich in der Baupraxis Mörtelmischungen aus Kalkteig, Traß und Sand in den Verhältnissen 1 : 3 : 4, 1 : 3 : (5—6) und 1 : 3 : (8—10), die von **J. A. van der Kloes** empfohlen wurden **(Tonind.-Ztg. 36, 1690)**, in Deutschland nicht bewährt, während die Mischungen (0,6—1) : 1 : (1—1,25), 1 : (1,25—1,5) : (1,5—2,5) und 2 : 1 : (3—5) allen Anforderungen genügen. **(Baumat.-Markt 11, 1144.)**

Über die Verwendung dichten Betons aus gleichen Teilen Traß und Zement im Bergbau siehe **Baumat.-Markt 11, 687.**

Der Traß, eine vulkanische trachytische Auswurfmasse, ist ein definiertes Produkt mit bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften und kann daher als Zuschlagstoff für Zement verwendet werden, dem er im Betongemenge höhere Festigkeiten verleiht. Die mit Traß bereiteten Mörtelmischungen sind billig, sehr dicht, elastisch, ergiebig, raum- und frostbeständig und besitzen hohes Raummaß. **(C. Platzmann, Zement 9, 227.)**

Traß ist für sich kein Bindemittel, wohl aber wirkt die in ihm enthaltene freie Kieselsäure dann bindend, wenn sie durch gemeinsame Verarbeitung mit Kalk oder Zement in kieselsauren Kalk überzugehen vermag. Dadurch wirkt der Traß auch als Zementzusatz verdichtend und erhöht so die Festigkeit von Zementbeton und -mörtel, ohne Kalk funktioniert er als bloßes Magerungsmittel. **(H. Sachse, Tonind.-Ztg. 44, 831.)**

Nach **H. Gardener** erhöhen 10—15% Kalkhydrat die Festigkeit und Wasserdichtheit des Portlandzements wesentlich, nach **Renezeder** und **Michaelis** wird überdies die Druckfestigkeit von 433 kg/qcm mit einem Mischungsverhältnis von 1 Tl. Zement + Kalkpulver (75 : 42,5) und 3 Tl. Traß (Raumteile) erreicht. Bei Lagerung in Süß- und Seewasser wurden die günstigsten Zugfestigkeiten bei einer Mörtelmischung von 1 Tl. Zement, 1 Tl. Traß und 4 Tl. Sand erzielt, während nach **Linke** ein Mischungsverhältnis von 0,6 Tl. Traß und 1 Tl. Zement für manche Verwendungszwecke besonders geeignet ist. **(Tonind.-Ztg. 36, 1442 u. 1477.)**

Nach Untersuchungen von **M. Gary** und **C. Schneider** eignet sich kalkreicher Zement zu Seebauten am besten, während ein Traßzusatz für diese Zwecke nur bedingten Wert hat. Fette Mischungen sind vorteilhaft, wenn die aus ihnen gefertigten Blöcke vor dem Einbau in das Seewasser möglichst lange an der Luft unter Sand erhärten können. Schließlich haben Traßkalkbetonblöcke im Seewasser mindestens die gleiche Widerstandsfähigkeit, wie Zement- oder Zementtraßblöcke. **(Mitt. v. Materialprüfungsamt 1909, 239.)**

Der sog. Neutraß, ein hydraulischer Mörtel, wird nach **C. Heintzel, Chem.-Ztg. 1879, 182,** hergestellt aus staubfeinem, trockenem Kalkhydrat und geschlämmter Infusorienerde im Verhältnis 2 : 1.

Zur Erhöhung der Zug- und Druckfestigkeit des Zementes und zur Verhinderung des Treibens setzt man der Masse 5% Kieselgur zu. **(D. R. P. 180177.)**

Zur Herstellung von Eisenbeton, dessen Zementmaterial nur 25—33% des üblichen Zementes wiegt, setzt man der Zementmasse Bims zu, den man vorher durch Wasserschlämmung von den schweren Gemengteilen befreit, trocknet und mit einer dichtenden Haut dadurch versieht, daß man das Material in Zementmasse oder Kalkmilch legt und an der Luft trocknet. Der so vorbereitete Bims wird dann mit Zement und Traß mit oder ohne Kalkzusatz zur Betonbereitung verwendet. **(D. R. P. 310120.)**

Nach **E. P. 27 130/10** wird ein den verschiedensten Zwecken dienender, besonders widerstandsfähiger Mörtel hergestellt aus 200 Tl. Portlandzement, 5—10 Tl. Asbest, 10—30 Tl. Metallpulver und der nötigen Sandmenge.

Einen seewasserbeständigen Zement erhält man nach **E. P. 24 035/12** aus 33 Tl. Tuff und 67 Tl. Zement, oder aus 30 Tl. Tuff und 70 Tl. Zement, wenn letzterer weniger als 65% Kalk enthält.

Zementmörtel wird nach **D. R. P. 66 378** aus gewöhnlichem Zement hergestellt durch trockenes Vermahlen mit Sand und Vermischen des Mahlgutes mit demselben Magermittel (Sand oder Kies). Vgl. **D. R. P. 71 106.**

Einen Sandzement erhält man nach **A. P. 1 367 984** durch Mahlen einer abgekühlten Mischung von heißen Portlandzementklinkern mit in Salzsäure gewaschenem Sand.

Ein vermahlenes Gemenge von 1 Tl. Portlandzement und 3—12 Tl. Quarzsand besitzt dem gewöhnlichen Kalkmörtel gegenüber den Vorteil der schnellen Erhärtung, auch ohne Einwirkung der Luft, in Trocken- sowie auch in Naßbauten. Das Bindemittel schwindet nicht und enthält kein chemisch gebundenes Wasser, so daß die Gebäude, deren Mauern mit diesem Mörtel aufgeführt werden, gleich bezogen werden können. **(H. Wallin, Tonind.-Ztg. 1896, 18.)**

Über die Sandfestigkeit der Zemente und die Abnahme der Festigkeitswerte mit steigendem Sandgehalt, besonders wenn fettere Mischungen verwendet werden, siehe **H. Burchhartz, Mitt. v. Materialprüfungsamt 33, 113.**

Feuerstein, der sich nach bloßem Erhitzen auf Rotglut leicht zerkleinern läßt, liefert in der Menge von 0,25 Tl. einem Gemenge von 1 Tl. Kalk und 3 Tl. Sand zugesetzt, einen sehr guten hydraulischen Mörtel, ein Gemenge von 1 Raumteil Kalkbrei, 1 Tl. dieses Chalcedonzementes und 2 Tl. weißen Sandes gibt einen Putz, der, mit einer kupfernen Reibkeule bearbeitet, dem geschliffenen Marmor ähnlich wird, außerordentliche Härte zeigt und dabei verhältnismäßig billig herzustellen ist. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 39.)**

Portlandzement wird in seinen Festigkeitseigenschaften, namentlich aber hinsichtlich der Wasserbeständigkeit, wesentlich verbessert, wenn man ihm während des Mahlens 1—10% Magnesiumsilicat in Form von Seifenstein (Talkum) zusetzt. **(E. P. 5908/1913.)**

Über die Verwendung des bei der Herstellung schwefelsaurer Tonerde erhaltenen Si-Abfallstoffes zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften hydraulischen Kalkes siehe **Tonind.-Ztg. 1917, 469.**

Zur Verbesserung von Trockenmörtel aus Kalk und Sand versetzt man ihn im fertigen Zustande mit gelösten oder emulgierten Silicaten, die dann, nicht wie wenn man sie schon bei der Herstellung zusetzt, keine Gelegenheit mehr haben, sich mit dem Kalk zu reaktionsfähigen Verbindungen umzusetzen. **(D. R. P. 293 415.)**

Feiner, gleichmäßig verteilter Ton erhöht die Festigkeit der Betonmasse erheblich und wirkt besonders in Form von geschlämmtem Kaolin wie feingemahlener Quarzsand. Diese tonigen Mischungen leiden auch beim Gefrieren nicht in dem Maße, als die tonfreien und auch in magerem Kiesbeton schadet ein Tongehalt bis zu 0,01% vom Zuschlagmaterial in keiner Hinsicht. **(H. Seger und E. Cramer, Tonind.-Ztg. 1906, 1528.)**

In einem Spezialfall erzielte **R. Gaines** durch Ersatz des Betonanmachwassers durch 1—2 proz. Alaunlösung und weiter durch Ersatz von 5—10% des Sandes durch die gleiche Menge feingemahlenen kolloidalen Tones in 90 Tagen 100% Festigkeitszunahme des betreffenden Betons und zu gleicher Zeit eine bedeutende Erhöhung der Wasserbeständigkeit. **(Tonind.-Ztg. 1908, 41 und 78.)**

Zur Herstellung von Mörtel löscht man Kalk zusammen mit fettem Ton und Portlandzement ab, wobei man sich bei Aufarbeitung tonhaltiger Sandarten des durch Waschen des Sandes erhaltenen tonhaltigen Wassers zum Ablöschen bzw. Einschlämmen des Zementes bedient. Das innige Gemenge von Kalkhydrat und Tonsubstanz liefert dann in Mischung mit Sand auch bei geringerem Kalkgehalt ein haftfähigeres und festeres Material als gewöhnlicher Kalkmörtel. **(D. R. P. 204 161.)**

635. Zement-Kalk-(Gips-, Calciumverbindungen-)mörtel. Zusatz löslicher Salze.

Zum Schutze von Zement, hydraulischem Kalk oder trockener mit ihnen bereiteter Mörtelgemische gegen Feuchtigkeit setzt man dem Gemenge Ätzkalk zu, der das vorhandene Wasser und die Feuchtigkeit der Atmosphäre bindet. Besonders reine Portlandzementmörtel werden bezüglich Festigkeit und Wasserdurchlässigkeit nach **H. Gardner** durch einen Zusatz von 10—15% Kalkhydrat günstig beeinflußt. Ein größerer Zusatz ist jedoch nicht anzuempfehlen. **(D. R. P. 195 603.)** Vgl. **Tonind.-Ztg. 1911, 1647.**

Nach **J. L. Davis** bewirkt ein Zusatz von hydraulischem Kalk zum Zement die Bildung wasserdichten Betons, falls dieser nur geringem Druck ausgesetzt ist, demnach z. B. nicht für armierte Rohrleitungen dienen soll. Der Kalk vermehrt überdies, besonders wenn eine fettere Mischung angewendet wird, die plastischen Eigenschaften und die Dichtigkeit der Zementmasse, da sich beim Stampfen eine glatte Oberfläche erzielen läßt. Puzzolan ist ebenso wirksam wie Kalk und auch Ton führt zum Teil zu günstigen Ergebnissen. **(Portlandzement-Ind. 1, 410.)**

Zementkalk, ein Gemenge von Schwarz- und Wasserbindekalk, liefert einen ohne Kohlensäureeinwirkung in sich erhärtenden Mörtel, mit dem Schornsteine bis zu 30 m Höhe aufgeführt

werden können. Der Name wird jedoch auch zuweilen für Kalkmörtel gebraucht, denen man zwecks schnellerer Abbindung etwas Zement zusetzt. **(Tonind.-Ztg. 44, 1002.)**

Je weniger Mörtelstoff ein hydraulischer Kalk enthält und je mehr sich sein hydraulischer Modul jenem des Portlandzementes nähert (1,7—2,1), um so wertvoller ist er. **G. Hentschel** beobachtete ferner, daß Gips (ungebranntes Doppelhydrat oder auch Stuckgips), einer Mörtelmischung 1 : 3 zu 2% zugesetzt, eine Festigkeitszunahme von 43% der Luftlagerungsproben und von 19% der Wasserlagerungsproben bewirkt. Diese Festigkeitszunahme erfährt auch schwach gebrannter, hydraulischer Kalk bei Gipszusatz, während Quarzsandmehl kaum einen Einfluß ausübt. **(Tonind.-Ztg. 36, 1843.)**

Zur Herstellung von Putzmörtel vermahlt man Granit zu seiner teilweisen Aufschließung bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Kohlensäure mit Gips, wodurch etwas lösliche Kieselsäure frei wird, die sich mit zugesetztem hydraulischen, Weiß- oder Magnesiakalk verbindet, so daß die Masse schneller anzieht, fester und dichter wird. **(D. R. P. 243 230.)**

Durch Erhitzen von Zement mit 1% durch das 900-Maschensieb gesiebten Gipsstein auf 200° kann man die Abbindezeit des Zementes von 8 Minuten auf 9 Stunden verlängern, vermutlich nicht allein wegen der Abgabe des Hydratwassers des Gipses, sondern auch wegen der Wirkung des entstehenden, leichter löslichen Stuckgipses von der Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$. **(A. Moye, Tonind.-Ztg. 1908, 117.)**

Durch Zusatz von rohem Gips zu Zement wird seine Schwindung verzögert, so daß die so oder durch Zusatz von Calciumchlorid gemischten Zemente jeder Art sich als Fugenmörtelmaterial gut eignen. **(A. Guttmann, Zement 9, 310 und 429.)**

Wenn auch Zement mit 5% Gipszusatz sehr günstige Festigkeiten aufweist, so sind doch durch die Sulfatanreicherung Treiberscheinungen zu befürchten, weshalb man mehr wie 3% Gips keinesfalls zusetzen und die hohen Festigkeiten durch nicht zu niedrigen Kalkzusatz, Feinermahlen des Klinkers und gleichmäßige schöne Brände anstreben soll. **(S. Stein, Tonind.-Ztg. 40, 140.)**

Nach **D. R. P. 4048** erhält man einen rasch erhärtenden Zement durch Glühen eines Gemenges gleicher Äquivalente Kieselsäure und Ätzkalk mit Chlorcalcium- oder Kochsalzlösung; auch kann man die Kieselsäure zuerst allein mit Chlorcalcium glühen und dann den Ätzkalk zumischen.

Um die Bindungszeit des Zementes zu verlängern, mahlt man ihn nach **D. R. P. 42 344** unter Zusatz von 0,5—2% Chlorcalcium oder Chlormagnesium.

Lösungen mit bis zu 10% Calciumchloridgehalt lassen sich als Mörtelwasser zu Luft- und Wasserbauten verwenden, doch empfiehlt es sich, den Gehalt der Lösung von 25% des Salzes nicht zu überschreiten, auch dann nicht, wenn das Wasser keinen Zutritt zum Mörtel hat. Der günstige Einfluß der Salzlösungen besteht in der Regelung der Bindezeit, in Erhöhung der Anfangsfestigkeit und der Widerstandsfähigkeit der Mörtel gegen hohe Wärmegrade. Etwa 5% des Calciumchlorids können in verdünnten Lösungen durch Magnesiumchlorid ersetzt werden. **(O. v. Blaise, Tonind.-Ztg. 1906, 1734.)**

Bei der Bereitung eines wasserundurchlässigen Zementes setzt man den Klinkern während der Vermahlung außer einer geringen Menge von Wasserglas noch Calciumchlorid oder Calciumcarbonat zu, wodurch die durch das Wasserglas bewirkte Herabsetzung der Druck- und Zugfestigkeit wieder ausgeglichen wird. **(D. R. P. 293 715.)** Nach einer Ausführungsform setzt man den Klinkern während der Vermahlung außer Calciumchlorid noch wasserlösliche Sulfate oder Chloride der Erden gemeinsam mit bituminösen Stoffen zu. **(D. R. P. 299 308.)**

Zur Herstellung einer porösen Zementmasse setzt man dem Zement außer Zuschlagstoffen wie Sand, Kiesel oder Schotter und 2% Calciumchlorid oder Natronlauge, 1% Zinkstaub zu, der mit dem Zement in der Wärme unter Gasentwicklung reagiert, so daß die Masse schaumig aufgeblasen wird. **(D. R. P. 327 907.)**

Zur Herstellung eines schwinderißfreien Betons setzt man der Zementmischung Chlorcalcium oder gemahlenen Gipsstein in genau zu ermittelnden Mengen zu, so daß leichtes Schwellen der Masse auftritt, die die sonst auftretende Schwindungsverkürzung gerade aufhebt. **(D. R. P. 330 784.)**

Der Zusatz von Chlorcalcium zum Portlandzement wirkt anfänglich günstig dadurch, daß das hygroskopische Salz die Austrocknung der abbindenden Körper verzögert. Vom 28. Tage an jedoch wirkt das Calciumchlorid wie alle anderen Chloride ungünstig auf den Zement ein. **(C. R. Platzmann, Zement 1921, 499.)**

Um Mörtel am Gefrieren zu verhindern, setzt man ihm nach **Farbe und Lack 1912, 394** eine konzentrierte Chlorcalciumlösung (Calcidum-Frostschutzmittel des Handels), die das Abbinden des Mörtels in keiner Weise beeinflußt, oder nach **D. R. P. 28 873** 0,5—2% Ferrosulfat in wässeriger Lösung zu.

Nach **E. P. 5768/84** soll Zement durch Zusatz löslicher Sulfate und Carbonate in seinen Eigenschaften verbessert werden.

Zur Herstellung eines schnell abbindenden Zementes fügt man nach **D. R. P. 141 621** einem trockenen Gemenge von 2—3 Tl. Zement und 1 Tl. Sand bei 30—40° eine wässerige Lösung zu, die im Ltr. ein Gemisch von 50 g Pottasche und 17 g Kochsalz gelöst enthält. Reines Wasser von 35° soll nach **P. Rohland, Tonind.-Ztg. 1903, 1984** dieselbe Wirkung haben.

Nach **Wecke** wirkt Sodalösung sehr günstig auf die Erhärtung des Betons ein. **(Baumat.-Markt 11, 1000.)**

Um Ausblühungen auf Zementwaren zu verhüten, kann man nach **Tonind.-Ztg. 1904, 625** durch Waschen die löslichen Salze entfernen, doch hat der dreimal mit Wasser aufgerührte Zement nur noch geringe Festigkeit

636. Zement-Aluminat-(Tonerde-, Barium-, Strontiumverbindungen-)mörtel. Asche-, Gicht-, Filterstaub- und poröse Zemente.

Von Bedeutung für die Mörtelindustrie sind die Eigenschaften der Abbindebeschleuniger und -verzögerer, deren Zusatz es ermöglicht jede gewünschte Abbindezeit zu erzielen. So bindet z. B. ein Gemisch von gelöschtem Kalk und fein gepulvertem Sand und von Kalk und gewöhnlichem Ton, die an sich keine hydraulischen bzw. bindenden Eigenschaften besitzen, nach Zusatz passender Mengen von Calciumaluminat (Calciumsulfat dient allgemein als Verzögerer) beschleunigt ab und man kann Produkte erreichen, deren Festigkeit jene der Mörtel aus Portlandzement übersteigen. Ebenso werden Traß-Kalkgemische und natürliche Zemente durch den Beschleuniger bedeutend verbessert und auch gelöschter Kalk allein gibt mit geringen Mengen Calciumaluminat ein vorzügliches Stuckmaterial. **(H. S. Spackman,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 936.)**

Zur Herstellung von Kalkmörtel für Putz und Bauzwecke vermahlt man den Kalk vor dem Gebrauch mit Kalkaluminat. Dieses bereitet man aus Bauxit oder einem anderen hochwertigen Tonerdematerial und Kalk durch Brennen bis zur Sinterung. **(D. R. P. 233 877.)** Nach dem Zusatzpatent erzielt man bei natürlichen Zementen, Hochofenschlacken, Puzzolanen u. dgl. durch einen Zusatz von etwa 10% Aluminat und der gleichen Menge Kalk Festigkeiten, die denen von gutem Portlandzement gleichkommen. Bei minderwertigem Material kann der Kalkzusatz soweit erhöht werden, daß das Gemisch die gleiche Menge Kalk und Zementmaterial enthält. Vorteilhaft enthalten die Kalkaluminate Eisenoxyd und Erdalkali oder Magnesia. **(D. R. P. 234 367.)**

Man erhält das mit der Luftkohlensäure in Kreide und Tonerdehydrat zerfallende bzw. mit der vorhandenen Kieselsäure Silicate bildende Calciumaluminat auch beim Verreiben von Tonerdehydrat mit Ätzkalk als dicken, leicht beimischbaren Sirup. Alkalicarbonat kann man nicht verwenden, da dieses ausschwitzt oder die Wände feucht erhält. **(A. Cobenzl, Chem.-Ztg. 44, 557.)**

Zur Herstellung von Mörtel aus Kalk und Sand löscht man den Kalk in Gegenwart des Sandes und nach Zugabe von Kryolith oder einem Gemenge von Fluornatrium und Aluminiumsulfat in der Wärme. Es entsteht unter dem Einfluß der den Sand aufschließenden Fluorverbindung Kalkaluminat, wodurch der Mörtel hydraulische Eigenschaften erhält. **(D. R. P. 270 516.)**

Es wurde auch vorgeschlagen zur Beschleunigung des Abbindens von Portlandzement und zur Erhöhung der Festigkeit lösliche Kieselsäure und Tonerdehydrat zuzusetzen, die man in wirksamer Form erhält, wenn man Bauxit mit Schwefelsäure aufschließt, mit Sodalösung Tonerdehydrat fällt und dem Niederschlag durch Auslaugen die löslichen Salze entzieht. **(D. R. P. 38 692.)**

Nach **Norw. P. 32 771** setzt man gewöhnlichem Portlandzement die gemahlene Asche von Alaunschiefer zu.

Zur Bereitung eines mit Wasser schnell erhärtenden Pulvers, das z. B. im ausströmenden Grundwasser erhärtet, gibt man einem Zement-Sodagemenge einen Zusatz von Bleiweiß und Tonerdesulfat. **(D. R. P. 174 840.)**

Nach **J. Bied** können Mörtel, die der Einwirkung des Meerwassers ausgesetzt sind, für die Diffusion undurchlässig gemacht werden, wenn man ihnen im Augenblick der Aufbereitung Tonerdehydrat zusetzt, wodurch sich Bariumsulfat bildet, das die capillaren Hohlräume des Mörtels verstopft. Unter den zu demselben Zweck empfohlenen Fettstoffen und gallertartigen Substanzen scheint sich das im Handel befindliche, aus zähflüssigen Mineralölen bereitete Ferkosol am besten zu bewähren. **(Baumat.-Markt 11, 1057.)**

Zur Herstellung von ausschlagfreiem hydraulischen Mörtel löscht man Kalk und Sand unter Zusatz von Bariumfluorid in der Wärme, wobei sich das Fluorid zum Teil zersetzt, Flußsäure abspaltet und dadurch die Kieselsäure des Sandes aufschließt. Die gleichzeitig vorhandene Schwefelsäure erzeugt Bariumsulfat, das durch den Kalk leicht reaktionsfähig wird, und man erhält so einen ausschlagfreien Mörtel mit gesteigerter Abbindungs- und Erhärtungsfähigkeit, in dem sich das Bariumsulfat unmittelbar mit herantretenden Sulfaten umzusetzen vermag. **(D. R. P. 273 877.)**

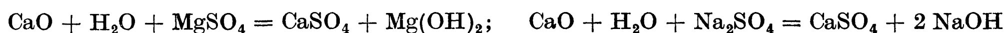
Sehr harte Zemente erhält man aus Portlandzement und Gußeisenpulver (letzteres statt des Sandes oder Kieses) bzw. aus einem Gemisch von 2 Äquivalenten Sand, 1 Äquivalent feuerfestem Ton, gebrannt, mit 2—3 Äquivalenten Witherit (Bariumcarbonat), vermahlen und abermals gebrannt. **(Dingl. Journ. 195, 93** bzw. **D. Ind.-Ztg. 1870, 80.)**

Zur Herstellung eines dem Meerwasser widerstehenden Zementes verwendet man nach **D. R. P. 143 604** statt der Tonerdeverbindungen als Zusatz zum Zementgemisch Chromerzrückstände oder Eisenerze, die auch manganhaltig sein können.

In welch hohem Maße kohlensaures Barium als Schutzmittel gegen den Angriff sulfathaltiger Lösungen auf Zementbeton dienen kann, geht aus Versuchen von **Hart** hervor. Probekörper

aus 100 Tl. Portlandzement und 600 Tl. Sand, in denen 5—15 Tl. des Zementes durch dieselbe Menge Bariumcarbonat ersetzt wurden, waren nach zweijähriger Aufbewahrung in gesättigter Gipslösung völlig unverändert, während der reine Beton gänzlich zerfallen war. **(Zement 8, 210.)**

Nach **Platzmann** bieten jedoch Bariumcarbonat oder Kalk, der nach den Gleichungen



$$CaO + H_2O + MgSO_4 = CaSO_4 + Mg(OH)_2; \quad CaO + H_2O + Na_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,NaOH$$

wirksam sein soll, keinen Schutz gegen den Angriff sulfathaltiger Lösungen auf Zementbeton. **(Zement 8, 284).**

Auch aus Versuchen von **H. Nitzsche** geht hervor, daß das Bariumcarbonat als Zusatzmittel zum Zement wie überhaupt als Schutzstoff gegen den Angriff sulfathaltiger Lösungen völlig versagt. **(Zement 1921, 1 u. 13.)**

Zur Herstellung ausschlagfreien Mörtels löscht man ein Gemenge von Kalk, Sand oder Gesteinsbrocken, Strontianit (Strontiumcarbonat) und Boracit in der Wärme und erhält so einen Mörtel, in dem wegen seines geringen Gehaltes an Strontiumhydroxyd die schwefelsauren Salze sofort unschädlich gemacht werden. **(D. R. P. 270 815.)**

Über Herstellung von Mörteln aus gelöschtem Kalk, Torf-, Steinkohlen- oder Braunkohlenasche und Wasserglas mit oder ohne Sand siehe **Dingl. Journ. 147, 463.**

Die schädliche Wirkung der Koksasche und Lokomotivlösche, die man zum teilweisen Ersatz des Sandes in Eisenbeton anwendet, ist auf deren Gehalt an Sulfidschwefel zurückzuführen. Durch dessen Zersetzung mit Salzsäure kann man diesen Schwefel entfernen, doch wird das Eisen auch dann nicht angegriffen, wenn in einer derartigen Mischung, trotz des Vorhandenseins des Schwefels, der Luftzutritt zum Eisen verhindert wird. **(F. W. Hinrichsen, Mitt. v. Materialprüfungsamt 1907, 321.)**

Ein besonders druckfester Zement (nach 28tägiger Abbindung 224 kg/qcm), der wie gewöhnlicher Zement gelagert werden kann, wird durch innige Mischung von 30 Tl. Gichtstaub und 70 Tl. gelöschtem Kalk mit der dreifachen Sandmenge erhalten. **(D. R. P. 303 177.)**

Nach **F. M. Meyer** bewirkt der Zusatz von sog. Filterstaub, sogar in der Menge von 40%, im Gegensatz zum Gichtstaub, erhebliche Zunahme der Druckfestigkeit des Portlandzementes. **(Tonind.-Ztg. 236, 1883.)**

Zur Herstellung von porösem Zement teigt man eine trockene Mischung von Portlandzement und Aluminiumpulver mit heißem Wasser oder Ätzalkalilösung an, wobei der sich entwickelnde Wasserstoff die Masse auftreibt. **(E. P. 146 172.)**

637. Schlackenzement, Hochofenschlackenverwendung.

Passow, H., Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie. Würzburg 1908.

Das Verhalten des Hochofen-Schlackenzementes gegenüber verschiedenartigen Einflüssen, namentlich bei seiner Verwendung für bergbauliche Zwecke, schildert **Kropf** in **Zement 1921, 651.**

Die Verwendung der Hochofenschlacken zu Bauzwecken ist sehr mannigfaltig. Man kennt: Schlacken- oder Puzzolanzement aus fein gemahlenen Schlacken und 30% gelöschtem Kalk. Hochofenzement aus dem Mahlprodukt von Portlandzement und 75—85% Schlacken. Einen Portlandzement als Brennprodukt von Schlacken und Kalkstein. Eisenportlandzement besteht aus 70% Portlandzement und 30% gekörnten basischen Schlacken. Der gemahlene Schlackensand kann auf Grund seiner hydraulischen Eigenschaften als Mauersand verwendet werden. In großen und kleinen Blöcken, als Schotter usw., dient die Schlacke zu Dammbauten und für Pflasterzwecke. Schlackenziegel gewinnt man aus 1 Tl. Kalk und 10 Tl. gekörnter Hochofenschlacke. Hochofenschwemmsteine bestehen aus gekörnter Schlacke mit Weißkalkzusatz. Schlacken bestimmter Zusammensetzung geben zerstäubt das als Isoliermittel wichtige Material Schlackenwolle. Ferner geben manche flüssige Schlacken mit Wasser begossen Kunstbimstein bzw. in anderer Aufbereitung Kunstmarmor. Schließlich stammen aus letzter Zeit Verfahren, nach denen man aus Hochofenschlacke gewöhnliches Flaschenglas [497] zu erzeugen vermag. **(Ellwitz, Z. Ver. d. Ing. 57, 858.)**

Die Verwertung der Hochofenschlacke als Zementmaterial (Schlackenzement) war schon vor dem Jahre 1820 üblich, doch damals noch nicht sehr erfolgreich, woran die verschiedene Zusammensetzung der Schlacke mit Schuld trug. Die Singulosilicate, d. h. diejenigen Schlacken, in denen der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure demjenigen der Basen gleich ist, sind bei der Zementfabrikation sogar hinderlich: sie bilden sich bei höherer Temperatur, als die Subsilicate, zeigen einen halbmetallischen Glanz, sind sehr leichtflüssig und erstarren rasch. Auch basische Schlacken, z. B. diejenigen, die beim Puddeln, namentlich gegen Ende des Prozesses, fallen, sind ungeeignet zur Zementfabrikation. Da die Schlacken, nachdem sie gepulvert worden, stets mit gelöschtem Kalk gemischt verarbeitet werden müssen, so sind sie zur Kategorie der Puzzolane zu rechnen, und dementsprechend geben auch diejenigen Schlacken den besten Zement, die 50 bis 60% Kieselsäure und 15—20% Tonerde enthalten.

Die in Deutschland alljährlich in der Menge von 17—20 Mill. t anfallende Hochofenschlacke ist, wie erwähnt, ein aufgeschlossene Kieselsäure enthaltendes Calciumsilicatgemisch, das an wichtigen Bestandteilen durchschnittlich 40% CaO, 35% SiO_2, 15% Al_2O_3, Eisenoxyd usw. enthält.

Die Zusammensetzung einer größeren Zahl verschiedenartiger Hochofenschlacken findet sich in tabellarischer Form in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 52.** So enthält z. B. eine tonerdereiche, glasige Schlacke von einem Mansfelder Kupferwerk 50 Tl. Kieselsäure, 15,67 Tl. Tonerde, 20,29 Tl. Calciumoxyd, 4,37 Tl. Magnesiumoxyd und 8,73 Tl. Eisenoxyd neben geringen Mengen Kupfer und Zink. Die Zusammensetzung der meisten anderen Schlacken schwankt zwischen 25 und 60 Tl. Kieselsäure, 2—30 Tl. Tonerde, 0—37 Tl. Calciumoxyd, 0—23 Tl. Magnesiumoxyd, 0—20 Tl. Manganoxyd und wechselnden Mengen Eisenoxyd, je nach der Natur der Schlacke.

Diese Schlacken zeigen langsam abgekühlt oder an der Luft zerfallen nur sehr geringe hydraulische Eigenschaften. Erst wenn man die ausfließende Schlacke mit Wasser oder Preßluft abschreckt, erstarrt sie glasig in Körnern und liefert dann, wegen ihrer Kalkarmut mit Kalkstein vermahlen und wie eine Portlandzementmischung zu Klinkern geformt und gesintert, den hochhydraulischen Schlackenzement. Nach **M. Müller** beruht der Unterschied auf der eigenartigen Atomlagerung in den Molekülen der abgeschreckten Schlacke. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 106.)**

Zur Erzeugung des Eisenportlandzementes (siehe das gleichnamige im Stahl- und Eisenverlag erschienene Werk) eignen sich nur die (alljährlich in Deutschland in der Menge von etwa 3 Mill. t anfallenden) basischen Gießerei-Roheisenschlacken, die 40—50% Kalk enthalten. Dieser Zement, der zur Verbilligung mit 30% Schlackenmehl vermahlen in den Handel kommt, ist dem Portlandzement, was Festigkeit betrifft, völlig ebenbürtig und übertrifft ihn hinsichtlich der Beständigkeit gegen Salzlaugen, so daß er für Spezialzwecke in stetig wachsendem Maße erzeugt wird. Für allgemeine Verwendung ist jedoch der reine Portlandzement stets vorzuziehen.

Die Hochofenzemente, Gemenge von rohem Mehl basischer Schlacken mit mindestens 15% Portlandzement, sind ihrer Ungleichmäßigkeit wegen nur geringwertig, doch gilt immerhin, daß eine Schlacke, die keine mürben Anteile und weniger als 1,5% wasserlösliche Bestandteile enthält, dem Wasser neutrale oder höchstens schwach alkalische Reaktion erteilt und den mit ihr hergestellten Zementmassen genügende Festigkeit verleiht, ohne Treibneigung oder Festigkeitsrückgang zu begünstigen, in den normalen Grenzen ohne Bedenken als Betonzuschlag Verwendung finden kann. **(R. Grün, Zement 8, 441.)**

Es empfiehlt sich, diese Mischungen von Portlandzement und Hochofenschlacke erst unmittelbar vor dem Gebrauch auf dem Bauplatze zu bereiten.

Zur Verbesserung der Schlacke, die nichts weiter als geschmolzene Asche ist, empfiehlt **W. Ostwald** die Heraufsetzung des Schmelzpunktes der Asche durch Zusatz gewisser Stoffe, die wie Kalk, Magnesit, Bauxit, Lehm, Ton, Kaolin, Sand, Eisenoxyd oder Magnesia heute schon, jedoch nicht in der für jeden besonderen Spezialfall nötigen Menge zugesetzt werden. Es soll demnach von vornherein auf eine Schlacke von besonderen Eigenschaften hingearbeitet werden. **(Feuerungstechnik 7, 77.)**

638. Schlackenbehandlung (Abkühlung, Körnung, Reinigung).

Die Herstellung einer zur Zement- oder Glasfabrikation geeigneten Schlacke aus Hochöfen ist in **D. R. P. 131 739** beschrieben.

Zur Vorbereitung von Schlacken (-wolle) zwecks Gewinnung von Silicaten, die sich zur Herstellung von Glasuren für Tonwaren und Metalle oder auch mit Zement oder Kalk gemischt zur Herstellung von Kunststeinen und Gegenständen eignen, entschwefelt man das Material bei Rotglut in einem Luftstrom, schlämmt die geröstete Masse und röstet ihre gröberen Teile noch einmal oder läßt sie an der Luft verwittern. **(H. D. Elbers, Techniker 1883, 328.)**

Über ein Verfahren zur Granulation von Hochofenschlacke und anderen Schmelzen durch feuchten Hüttensand, der, während er zugleich getrocknet wird, die glühend flüssige Schlacke zerreißt, wodurch mittels des freiwerdenden Wasserdampfes die Granulation bewirkt wird, siehe **D. R. P. 242 943.**

Vgl. auch die Herstellung von hydraulischem Mörtel mit Schlacke besonderer Granulation nach **Tetmayer** in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 579.**

Nach einem anderen Vorschlage soll man die zur Zementbereitung dienende Schlacke derartig in Wasser abschrecken, daß sie auf der Oberfläche schwimmt, und soll sie dann abheben, ehe sie noch alle Hitze abgegeben hat. **(E. P. 13 534/1887.)**

Oder man brennt wassergekörnte Hochofenschlacke mit oxydierender Flamme und schleudert sie in voller Schmelzglut feinverteilt gegen scharfgekühlte trockene Flächen, wodurch die bei den hohen Hitzegraden aufgeschlossenen Kalk-, Kiesel- und Tonverbindungen ihre volle Wirksamkeit behalten, da sie keinen Sauerstoff aufzunehmen vermögen. **(D. R. P. 151 588.)**

Ein Verfahren zur Schlackenbehandlung zwecks Herstellung eines zementartigen hydraulischen Pulvers ist dadurch gekennzeichnet, daß man erstarrte Hochofenschlacke in einem dem bei der Kalksandsteinfabrikation ähnlichen geschlossenen Apparate bis zum pulverigen Zerfall der Schlacke der Wirkung gespannten Dampfes aussetzt. **(D. R. P. 164 536.)**

Ein Verfahren zur Schlackenvorbereitung zwecks Herstellung von Schlackenzement unter Anwendung von heißem, trockenen Wasserdampf, zur Körnung der Schlacke und gleichzeitig zur Vermeidung jeder künstlichen Abkühlung, so daß die langsam abströmende Wärme des aufgespeicherten Gutes noch längere Zeit nachwirkend die Bindeeigenschaften des Zementes verbessert, ist in **D. R. P. 186 449** beschrieben.

Nach einem anderen Verfahren kühlt man die flüssige Schlacke zuerst schnell und von da bis zum Plastisch- oder Starrwerden langsam ab, bzw. besprüht die flüssige Schlacke mit soviel

Wasser, daß dessen plötzliche Dampfentwickelung zur Bildung einer bimssteinartigen Modifikation der Schlacke führt, bzw. verfährt nach einem anderen Verfahren derart, daß man die festen Zuschläge, ehe man sie mit der flüssigen Schlacke in Berührung bringt, bereits hoch erhitzt usw. Diese Verfahren, ebenso wie andere, bezwecken entweder physikalische Änderungen des Schlakkenmateriales oder solche in Verbindung mit chemischen hervorzurufen, wie z. B. die Methode des **D. R. P. 189 153,** die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein mit staubförmigem Kalk beladener Dampfstrom gegen den ausfließenden Schlackenstrahl geblasen wird. **(D. R. P. 186 812** und **186 768.)** Vgl. auch das zu letzteren **D. R. P.** gehörige **Hauptpat. 167 626:** Verfahren zur Lösung fester Zuschläge in flüssiger Schlacke und **D. R. P. 167 526:** Verfahren zum Abkühlen flüssiger Schlacke oder ähnlicher Schmelzen unter Überführung in stückiges Gut.

Vgl. die Methode zum Zerkleinern der Hochofenschlacke unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Druckluft nach **D. R. P. 252 702.**

Ein Verfahren flüssige Schlacke in der Weise stark porös erstarren zu lassen, daß man sie über eine luft- und wasserhaltige Schicht von porösem Sand leitet, ist in **D. R. P. 263 002** beschrieben.

Ein Verfahren, flüssige Schlacke stark porös erstarren zu lassen, ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Schlacke über eine schräge Siebfläche leitet, durch die von unten Dampf in die fließende Masse eingeleitet wird. **(D. R. P. 290 386.)**

Eine besondere Vorrichtung zur Luftgranulation flüssiger Hochofenschlacken, in der vermieden wird, daß die Schlacken wie sonst bei der Wassergranulation 30—40% Wasser aufnehmen, beschreibt **G. Jantzen** in **Stahl und Eisen 1910, 824.**

Zur Herstellung von dichtem Sand aus Schlacke schreckt man das durch Luft fortgeschleuderte fein zerstäubte Produkt durch direktes Eintauchen in eine Flüssigkeitsschicht vor dem Auftreffen auf die Wände des Auffangegefäßes derart ab, daß ein Zerschellen der Schlackenteilchen vermieden wird. **(D. R. P. 303 447.)**

Zur Trennung von Schlacken und Asche auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte verwendet man eine Scheideflüssigkeit, die aus einer durch Zusatz von Wasser oder einer spezifisch schwereren Flüssigkeit auf den jeweilig gewünschten Dichtegrad verdünnten Aluminiumsilicatlösung besteht. **(D. R. P. 284 666.)**

639. Schlacken, Kalkzuschläge.

Ein Mörtel, der in drei Tagen größere Festigkeit zeigt als Portlandzement, würde aus 7 Tl. weißem Kalkstein und 4 Tl. Schlackensand von der Zusammensetzung 38,25 SiO_2, 22,19 Al_2O_3, 31,56 CaO, 4,14 MgO, 2,95 CaS und 0,91 Fe_2O_3 durch Brennen im Zementofen erhalten. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 29.)**

Einen Schlackenzement erhält man ferner durch Sinterung, Abkühlung und Mahlung in Wasser gekörnter, etwa 50% Kalk enthaltender Schlacke. **(D. R. P. 153 056.)** Nach einer Abänderung verarbeitet man eine in Wasser gekörnte Schlacke mit weniger als 50% natürlichem Kalkgehalt, die bis zur erforderlichen Temperaturhöhe gebrannt wird. Eine solche Schlacke mit 45,7% Kalk liefert nach siebentägiger Erhärtungszeit Platten von 30% höherer Zugfestigkeit als Portlandzement nach 28tägiger Erhärtungsdauer. **(D. R. P. 158 363.)**

Zur Herstellung eines hydraulischen Bindemittels rührt man ein Gemenge von wassergekörnter Hochofenschlacke und Ätzkalk unter gleichzeitiger Behandlung mit gespanntem Dampf. **(D. R. P. 150 769.)** Nach dem Zusatzpatent behandelt man die Schlacke für sich allein mit gespanntem Dampf, setzt dann den Ätzkalk zu und mahlt nunmehr zum nötigen Feinheitsgrad. Man spart so die Trocknung des mit Wasserdampf behandelten Gemenges vor der Vermahlung. **(D. R. P. 159 865.)**

Zur Herstellung von Hochofenschlackenzement mit einem Basengehalt von mindestens 40% schreckt man die feuerflüssige Schlacke ohne weitere Zuschläge in 0,5—3proz. Kalkmilch ab und erhält so nichttreibenden Zement, der hinsichtlich der hydraulischen Eigenschaften dem Portlandzement ebenbürtig ist. **(D. R. P. 162 330.)**

Zur Herstellung eines Bindemittels von Art des Portlandzementes bringt man die feuerflüssige kalkarme Schmelze von Schlacken, Mergeln oder vulkanischen Gesteinen in zerstäubtem Zustande mit fein verteiltem glühenden Kalkmehl oder seinem Gemenge mit Zuschlägen zusammen, so daß jedes Schmelzteilchen von Kalk umhüllt wird und eine intensive chemische Einwirkung der Stoffe stattfinden kann. **(D. R. P. 165 845.)**

Oder man mischt glasiges, z. B. durch kräftige Lufteinwirkung auf geschmolzene Schlacke erhaltenes Material mit entglasten Schlacken, die durch langsames Abkühlenlassen der schmelzflüssigen Schlacke unter dem Einfluß von Luft oder wenig Wasser in bimssteinartiger oder schwammiger Beschaffenheit gewonnen werden, mit oder ohne Zusatz von 10% Portlandzement. **(D. R. P. 151 228.)**

Zur Herstellung von Schlackenzement vermahlt man Hüttenmehl (stark kalkhaltige Silicate) mit kalkbasischer glasiger Schlacke und erhält so aus zwei Körpern mit geringen hydraulischen Eigenschaften hochwertiges Zementmaterial. **(D. R. P. 200 828.)**

Zur Herstellung von Schlackenzement mischt man feuchten Schlackensand mit grießigem Kalk, der seinem jeweiligen Wassergehalt entsprechend vorgelöscht ist, und löscht dann nach der Mischung den Kalk völlig ab, so daß man ein Produkt erhält, das sich durch große Lagerbeständigkeit auszeichnet und keine Neigung zum Treiben zeigt. **(D. R. P. 221 329.)**

Die Beschreibung einer Vorrichtung zum Vermischen geschmolzener Hochofenschlacke mit Kalk, bei der eine in dem geschmolzenen Stoffe brennende, unter Druck stehende Flamme von größerer Hitze als die Schmelze sie besitzt, die innige Mischung der Bestandteile bewirkt, findet sich in **D. R. P. 249 247.**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke und geringen Mengen ungebrannter, kalkreicher Zuschläge, die der gut flüssigen Schlacke einverleibt werden, sind in **D. R. P. 278 117** beschrieben.

Zur Herstellung eines wetterbeständigen, für Häuserfassaden geeigneten Verputzmörtels mischt man 50 Tl. luftgranulierte Hochofenschlacke, also in Körnerform, mit 30 Tl. derselben, jedoch gemahlenen Schlacke, und setzt 20 Tl. Kalkhydrat zu, wobei die Mengenverhältnisse, ebenso wie auch die Menge des Wassers nach dem Untergrund, den klimatischen Verhältnissen und dem Zweck in weiten Grenzen abgeändert werden können. **(D. R. P. 290 902** und **D. R. P. 290 961.)**

Über Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke siehe ferner die **D. R. P. 234 467, Zusatz zu 233 877 [636]** und **234 505:** Gleichzeitige Einführung von Kalkmilch und Erdalkalisulfatlösung.

Verfahren der innigen Mischung von glühendflüssiger Hohofenschlacke mit den Zusatzstoffen (Bariumsalze, Kalkmilch u. dgl.) in besonderen Schleudertrommeln sind in **D. R. P. 241 173** und **Zusatz 241 847** beschrieben.

Zur Herstellung von Schlackenzement oder überhaupt zur Gewinnung kalkreicher basischer Schmelzen setzt man der feuerflüssigen Schlacke unter gleichzeitiger Luftrührung eine Schmelze von Kalk und Gips, die man unter Zusatz von Kochsalz, Calciumchlorid, Glaubersalz oder Ätznatron bereitet, ebenfalls im feuerflüssigen Zustande zu, granuliert die Schmelzmasse nach Beendigung der Entwicklung des Schwefeldioxydgases, das als Nebenprodukt gewonnen wird, und mahlt das Gut. **(D. R. P. 307 190.)**

640. Andere Zuschläge zu Schlackenzementen. — Müllverbrennungsschlackenzemente.

Über Herstellung eines Zementes aus Wasserglas, Kalkhydrat und feinem Hochofenschlackenpulver, das von Stoffen frei sein muß, die beim Glühen an der Luft die Bildung von das Treiben des Zementes hervorrufendem mangansaurem Kalk herbeiführen würde, siehe **D. R. P. 22 299.**

In **D. R. P. 19 800** ist die Herstellung von Zement aus Bauxit und Hochofenschlacke beschrieben. Da diese Schlacke viel Schwefel enthält, brennt man sie mit Bauxit und Kalk gemischt und geformt bei Hellrotglut, so daß ein Teil des Calciumsulfides in Schwefelwasserstoff und Kalkaluminat übergeführt wird, worauf man die Masse bei hoher Weißglut sintert.

Nach **D. R. P. 25 982** verwendet man zur Zementherstellung einen Teig aus Schlackenmehl, Bauxit und Kalkstein oder Kreide oder einen Teig aus der gewöhnlichen Portlandzementmischung mit Carnallitlösung, formt Ziegel, trocknet, brennt und mahlt.

Zur Herstellung von Schlackenzement bringt man Hochofenschlacken mit überschüssigem Kalk und Stoffen, die bei 900° Kalkaluminat liefern, bei dieser Temperatur in Gegenwart von Kochsalz oder anderen feinverteilten Salzen (Magnesium-, Eisensulfat) in einer Atmosphäre von Dampf und Luft zur Wechselwirkung und entfernt so zugleich den in der Schlacke enthaltenen Schwefel. Man verarbeitet am besten Rohstahleisenschlacke, die etwa 40% Kalk enthält, und als kalkaluminatbildende Substanz das rohe Aluminiumsulfat des Handels mit 50% Wassergehalt. **(D. R. P. 250 433.)** Nach dem Zusatzpatent vermahlt man die Schlacke mit den erforderlichen Zuschlägen und einer wässerigen Lösung von Alkalichloriden, Aluminium- und Magnesiumsalzen zu einem Brei und brennt das Gemenge im Drehofen oder in Muffeln unter Luftzuführung bei 1000°. Wenn die Schlacke stark schwefelhaltig ist, leitet man gegen Ende des Brandes Dampf zu. **(D. R. P. 263 179.)**

Zur Herstellung von Zement mischt, lagert, trocknet und mahlt man gebrannten, ungelöschten Kalk mit Lehm, wassergekörnter Hochofenschlacke, Rückständen der Tonerdeherstellung oder anderen ihr Wasser abgebenden Zuschlägen. Man verwendet einen Rohkalkstein, der mindestens 75%, am besten zwischen 83 und 85% kohlensauren Kalk enthält, brennt ihn scharf im Ringofen, vermischt die Klinker mit 10—30% der Hochofenschlacke und läßt die Masse liegen. Nach 48 Stunden wird das zerfallene Gemisch in der Trommel getrocknet und feinst gemahlen. **(D. R. P. Anm. M. 49 572, Kl. 80 b.)**

Zur Herstellung von Schlackenzement und zur Umwandlung der Hochofenschlacke in eine schaumige, poröse Masse setzt man ihr, solange sie flüssig ist, vor dem Einleiten in Wasser Bimsstein, Quarz oder andere, die chemische Zusammensetzung der Schlacke ändernde kieselsäurehaltige Stoffe zu und leitet während des Einfließens Preßluft in das Wasser. **(D. R. P. 272 915.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man der Schlacke kieselsäure- und tonerdehaltige Zusätze (Bimsstein, Quarz oder Tonerdesilicate) zu und granuliert dann die Schlacke wie üblich durch Einführen in Wasser ohne Anwendung von Druckluft. Die Schlacke erhält durch den Zusatz von Tonerde die Fähigkeit zu schäumen, und man gewinnt ein viel festeres Erzeugnis, als durch Zusatz von reinem Quarzsand allein, obwohl auch letzterer ein gut schäumendes Produkt liefert. **(D. R. P. 283 509.)**

Zur Erhöhung der Salzwasserbeständigkeit des Betons setzt man der Hochofenschlackenzementmasse etwa 10, in Luft 20% Traß zu. **(R. Grün, Zement 1921, 474.)**

Zur Verbesserung der Hochofenschlacken und weiter der aus ihnen hergestellten Zemente setzt man den Aluminat und Silicat enthaltenden hydraulischen Bindemitteln, also den Schlacken

vor oder nach dem Vermahlen soviel Bariumcarbonat, oder einer anderen Verbindung, deren Base ein unlösliches Sulfat bildet (Blei oder Strontium), zu, daß die in dem hydraulischen Bindemittel und in dem zum Anmachen dienenden Meerwasser vorhandenen löslichen Sulfate und ev. auch freie Schwefelsäure in unlösliches Bariumsulfat übergeführt werden. **(D. R. P. 204 699** und **204 700.)**

Zur Umwandelung von Hochofenschlacke in Zement spritzt man Kalkmilch und die Lösung eines Erdalkalisulfates gleichzeitig oder nacheinander in die heißflüssige Schlacke ein, so daß alles Wasser vollständig verdampft und gleichzeitig Gips in sehr feinverteilter Form abgeschieden wird, der in den Schlacken eingeschlossen den vorhandenen Gipsgehalt erhöht. Die so gewonnenen Zemente zeigen bessere Abbindezeit, größere Erhärtungsfähigkeit und bessere Festigkeit. **(D. R. P. 234 505.)**

Zwei Verfahren zur Herstellung von Zement aus glutflüssiger Hochofenschlacke unter gleichzeitiger Zuführung von Zuschlägen (z. B. Lösungen von Bariumsalzen allein oder in Mischung mit alkalischen Flüssigkeiten) sind durch die Anwendung besonders angeordneter Schleuder-Mischtrommeln gekennzeichnet. **(D. R. P. 241 173** und **241 847.)**

Siehe auch das Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke, die glutflüssig zerstäubt, mit kalter Luft und einem Strahl von Hüttensand, evtl. mit Zementzusatz, gemischt wird, worauf man dieses Produkt mit einer aus glutflüssig zerstäubter Schlacke, gemahlenem Kalkstein und Brennmaterial bereiteten Masse in geeignetem Verhältnis mischt. **(D. R. P. Anm. B. 60 350, Kl. 80 b.)**

Nach D. R. P. 185 584 u. 189 144 wird Zement aus heißflüssiger Hochofenschlacke hergestellt durch Einblasen der Lösungen von alkali- oder wasserlöslichen Kalk-, Aluminium- oder Magnesiumsalzen, so daß das Lösungsmittel in Berührung mit der Schlacke vollständig verdampft.

Verschiedene vorwiegend ungünstige Urteile über den Wert dieses Kolloseusverfahrens der Schlackenzementgewinnung finden sich in **Tonind.-Ztg. 1908, 1915, 1968, 1970, 2046, 2092, 2136** u. **2140;** ferner in **Baumat.-Markt 11, 310, 388** u. **412.**

Zur Herstellung eines gegen Meerwasser widerstandsfähigen, dem Portlandzement sonst gleichwertigen Zementes aus Hochofenschlacke führt man dem heißflüssigen Schlackengut kleine Mengen von Lösungen der Eisengruppenmetallsalze zu. Vermutlich bildet sich aus dem Eisenoxyd mit dem Kalk und den Silicaten eine die Widerstandsfähigkeit des Zementes gegen Salzlösungen bedingende Verbindung. **(D. R. P. 225 289.)**

Zur Zerkleinerung und Aufschließung basischer Schlacke zwecks Erzeugung von Zement vermischt man sie in flüssigem Zustande mit geschmolzenem Kaliumsulfat, -bisulfat oder -pyrosulfat und mahlt die Masse nach dem Erkalten. **(D. R. P. 47 984.)**

Eine Müllofenschlacke von der durchschnittlichen Zusammensetzung 53% SiO_2, 12% Al_2O_3, 11% Fe_2O_3, 15% CaO, 1,5% MgO, 2% P und S, 5,5% Alkalichloride gibt mit 139% Kalk und der zulässigen Menge an Kontaktsalzen kurze Zeit bei 600—900° geglüht einen innerhalb der anerkannten Grenzwerte liegenden Portlandzement von der Zusammensetzung 65% CaO, 23% SiO_2, 5% Al_2O_3, 4,6% Fe_2O_3. Bei Aufarbeitung von Schlamm kann man die Zuschläge schon vor der Entgasung beifügen und den zwischen 400 und 700° vor sich gehenden Prozeß mit diesem Verfahren vereinigen. **(D. R. P. 267 192.)**

641. Sorelzement.

Die ersten Angaben über den Sorelzement (ein Gemenge von gebrannter Magnesia und Chlormagnesiumlauge) finden sich in **Dingl. Journ. 185, 292;** vgl. **Tonind.-Ztg. 1879, 370** u. **A. Krieger, Chem.-Ztg. 1910, 246.**

Sorelzement ist in kurzer Zeit marmorartig erhärtendes Magnesiumoxychlorid, ein Kitt, der aus Magnesiumoxyd (gebranntem Magnesit) und konzentrierter Magnesiumchloridlauge (spez. Gewicht 1,3) erhalten wird. Die Masse erhält je nach dem Verwendungszwecke verschiedene Zusätze. Sie erhärtet nach Ansicht von **O. Kallauner, Chem.-Ztg. 37, 1045,** nicht wie **Sorel** meinte, durch Bildung von Magnesiumoxychlorid, sondern er stellt eine homogene amorphe nur von nicht hydratisierten amorphen Magnesiumoxydkörnern durchsetzte feste Lösung seiner Bestandteile dar.

Der Sorelzement entspricht im allgemeinen der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 2\,MgO \cdot 9\,H_2O$, doch beeinflussen äußere Umstände, Temperatur, Mischungsverhältnis und Dauer der Einwirkung die Art der Bindung der Bestandteile in so hohem Maße, daß in der Praxis von einer Konstitutionsformel des Sorelzementes nicht die Rede sein kann. **(A. Krieger, Chem.-Ztg. 1910, 246.)**

Den Magnesiazementen und allen Produkten, die ähnlich wie die seinerzeit im Handel befindlichen Cajalithplatten aus Magnesia und Magnesiumchlorid bereitet werden, haftet der Nachteil an, daß sie zwar rasch erhärten, nach einiger Zeit jedoch wegen der Hygroskopizität der Magnesiumsalze Wasser anziehen und zu schwitzen beginnen. Die zahlreichen Gegenmaßnahmen, die getroffen wurden, haben nur bedingten Wert.

Sehr wesentlich ist nach einer Beobachtung von **Woy, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1912, 84,** daß der Magnesiazement das richtige Verhältnis von 1 kg wasserfreiem Chlormagnesium und 2,12 kg Magnesiumoxydhydrat enthält, da bei einem Überschuß des ersteren die mit diesem Zement bestrichenen Wände stets feucht bleiben und diese Feuchtigkeit natürlich auch auf die Tapeten übertragen. Das günstigste Verhältnis zur Vermeidung des Ausschwitzens ist 1 : 1,38, das ungünstigste 1 : 0,93. **(Portlandzement-Ind. 1, 311.)**

Ein Gemenge von je 25% Magnesia und Chlormagnesiumlauge mit 50% Wassergehalt erhärtet zwar schnell und eignet sich wohl als Kitt für Metall und Glas, nicht aber zur Verwendung im Freien auf großen Flächen, da dieses wohl fälschlich als Zement bezeichnete Produkt insofern wetterunbeständig ist, als der Regen das Chlormagnesium herauslöst.

Nach D. R. P. 56 391 wird Sorelzement, der sich während des Erhärtens nicht entmischt, dadurch hergestellt, daß man die Chlormagnesiumlösung, ehe man sie mit Magnesia anrührt, mit schleimigen Stoffen (Eiweiß, Leim, Stärke, Kieselgallerte, Eisenoxydhydrat usw.) versetzt.

Zur Herstellung von Sorelzement, der als trockenes Pulver, luftdicht verpackt, unbegrenzt lange aufbewahrt werden kann, ohne an Bindekraft zu verlieren, und zum Gebrauch einfach mit Wasser angerührt wird, behandelt man gebrannten Magnesit mit gasförmiger Salzsäure, so daß eine dieser Salzsäuremenge entsprechende Menge Magnesiumchlorid gebildet wird, das dann zusammen mit dem Magnesiumoxyd das gebrauchsfertige, trockene Pulver darstellt. **(D. R. P. 151 947.)**

Sorelzement wird nach **D. R. P. 154 976** dadurch erhalten, daß man krystallisiertes Chlormagnesium zur Austreibung der Salzsäure solange erhitzt, bis man ein Gemenge von Magnesia und Chlormagnesium in der gewünschten Zusammensetzung erhält. Nach dem Zusatzpatent entwässert man das krystallisierte Magnesiumchlorid durch Erhitzen vollständig, entsäuert es aber nur soweit, daß überschüssiges Magnesiumchlorid im Rückstand bleibt; der Überschuß wird durch nachträglichen Zusatz von Magnesia ausgeglichen. **(D. R. P. 169 663.)**

Gefärbter Sorelzement wird nach **D. R. P. 151 589** hergestellt durch Beimengung von festen oder gelösten Metallchloriden, die sich in der Masse zu Metalloxyden umsetzen. Die löslichen Metallchloride verteilen sich gleichmäßig in der ganzen Masse und es kann nicht, wie bei der Anwendung der schweren Metalloxyde, Entmischung eintreten. Überdies erfolgt zwischen einem Teil der Magnesia und dem Metallchlorid Umsetzung zu Metallhydroxyd und Magnesiumchlorid, weiter Reaktion des ersteren als schwachsaure Verbindung mit der starkbasischen Magnesia, so daß die Festigkeit des gefärbten Zementes eine wesentliche Zunahme erfährt.

Zur Herstellung von wetterbeständigem, natronsalzfreiem Sorelzement aus Magnesia und Magnesiumchloridlösung, die durch Einwirkung von Salzsäure auf Magnesit gewonnen wird, leitet man die sich hierbei entwickelnde Kohlensäure durch die gewonnene Magnesiumchloridlösung, und zwar nur so lange, bis sie völlig mit Kohlensäure gesättigt ist, und mischt diese Lösung mit Magnesia, so daß die Bildung von kohlensaurem Magnesium neben Magnesiumoxychlorid ermöglicht wird. Dadurch steigert man die Wetterbeständigkeit, Erhärtungs- und Abbindungsschnelligkeit des Zementes. **(D. R. P. 186 448.)**

Nach **D. R. P. 221 461** wird ein besonders guter Magnesiazement hergestellt durch Vermahlen von entwässertem Magnesiumoxychlorid (das man aus gleichen Molekülen Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid erhält) mit überschüssigem Magnesiumoxyd. Man erhält so ein beständiges transportierbares Produkt, das zum Gebrauch an Ort und Stelle nur mit Wasser vermischt zu werden braucht.

Zur Herstellung eines Gemenges von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid, das nur mit Wasser angerührt zu werden braucht, um einen gut abbindenden Zement zu geben, entlaugt man den bei der Elektrolyse der Kaliendlauge mit oder ohne Diaphragma entstehenden Niederschlag nach dem Entfernen aus der Zelle soweit, daß beim nachfolgenden Erhitzen, zwecks mehr oder weniger weitgehender Entfernung des Krystallwassers, jenes Gemenge entsteht. **(D. R. P. 280 906.)**

Eine gute Zementmischung besteht nach E. P. 935/11 aus 150 Tl. Basaltstaub, 50 Tl. calciniertem Magnesit, 40 Tl. Magnesiumchlorid und 5 Tl. Kreide.

Besonders wertvollen Magnesiazement erhält man nach einer Angabe in **Papierztg. 1917, 363** mit Hilfe von Sulfitablauge als Anteigeflüssigkeit.

Zu Betonierungsarbeiten in Salzbergwerken eignet sich ein allerdings langsam erhärteter, aber rissefrei bleibender und gegen Steinsalz sehr beständiger Magnesiazement, der aus Magnesiumchloridlösung und völlig kohlensäurefreier Magnesia hergestellt wird. Die Kohlensäure hat die Neigung, während des Erhärtens der Masse zu entweichen und gibt so Veranlassung zur Rissebildung, überdies beschleunigt sie das Erhärten des Zementes derart, daß er mit dem Steinsalz nicht abbindet. Bei Verwendung von Portlandzement teigt man ihn am besten mit völlig gesättigter Steinsalzsole an, zum Zwecke, um die Abbindung zu verzögern und eine innige Verbindung des Zementbreies mit dem Salzberg zu bewirken. **(Ebel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 44.)**

642. Andere Magnesia- und Weißzemente.

Magnesiazemente werden wie Sorelzemente ebenfalls aus Magnesia, jedoch mit Verwendung anderer Bindemittel (statt Calciumchlorid: Bariumchlorid, Bisulfatlösung) oder aus Magnesiumsalzen, Magnesit, Magnesiumsilicaten hergestellt. Sie sind zum Teil den weißen Zementen zuzuzählen, mit denen sie den Abbindungsvorgang teilen, wenn portlandzementartige Gemenge vorliegen. Steinholz ist eine Fußbodenbelagsmischung aus Sorelzement und Sägemehl. Diese Produkte (Xylolith) sind den Kunstholzarten **Bd. II [61]** bzw. Kunstmassen **Bd. II [540]** zuzuzählen.

Das Verfahren zur Herstellung des Sorel-Magnesiazementes aus Magnesia und Magnesiumsulfat ist in **E. P. 2662/1881** beschrieben.

Einen Magnesiazement erhält man nach **D. R. P. 53 952** aus einem Gemenge von gepulvertem Flußspat und Schwefelsäure, dem man nach einiger Zeit eine wässerige Lösung von Magnesiumsulfat und, sobald Flußsäuredämpfe auftreten, festen gebrannten Magnesit zufügt. Dieses Gemisch von schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia und Fluormagnesium gibt mit Wasser einen brauchbaren Magnesiazement.

Zur Herstellung von weißem Zement versetzt man ein Gemenge von Gips und Magnesiumsulfat nach **D. R. P. 116 056** mit gebrannter Magnesia.

Ein anderer Magnesiazement besteht nach **D. R. P. 173 120** aus Magnesia, Bariumchlorid und dem mit 6 Mol. Krystallwasser krystallisierendem Magnesiumsulfat, das nicht zur Verwitterung neigt.

Zur Herstellung von chlorfreiem Magnesiazement, der hart und volumbeständig ist und nicht zu Salzausblühungen neigt, setzt man 100 Tl. einer Mischung von 72 Tl. Magnesiumoxyd und 23 Tl. Magnesiumsulfat, 5 Tl. Bleiacetat zu, das, zu Bleisulfat umgebildet, die Zwischenräume der Magnesiamasse ausfüllt und ein festes Gerüst für die Magnesiazementmoleküle bildet. **(D. R. P. 178 013.)**

Beim Anmachen von Mörteln, Kunststeinmassen und Zementen, besonders Sorelzement, arbeitet man nach **D. R. P. 267 031** in der Weise, daß man 10 g frisch gefälltes Bleihydroxyd in 13 g 50proz. Kalilauge löst, 100 g 30gräd. Wasserglaslösung zugibt und 10—12 g der enthaltenen klaren Lösung mit 10 g Magnesiumchlorid und 30 g gebranntem Magnesit vermischt. Die verkneteten und dann geformten Massen bleiben auch nach langem Lagern raumbeständig und sind nicht hygroskopisch.

Ein langsam abbindender, sein Volumen durch Wasseraufnahme nicht vergrößernder weißer Zement wird nach **D. R. P. 242 818** hergestellt aus Magnesiumoxyd und löslicher schwefelsaurer Magnesia unter Zusatz von schwefelsaurem Kalk, und zwar als Gips, da dieser schon das nötige Krystallwasser besitzt, um die Bildung von unlöslichen, die große Härte des Zementes bedingenden Doppelsalzen zu begünstigen.

Zur Herstellung von Magnesiazement, der bessere Eigenschaften besitzt, als der mit Bittersalz hergestellte, vermischt man gebrannten oder ungebrannten Magnesit mit Lösungen von Bisulfaten und erhält so zunächst das Doppelsalz $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4$, das mit dem Magnesiumoxyd den krystallwasserfreien nicht hygroskopischen Zement liefert. **(D. R. P. 297 431.)**

Zur Herstellung eines Baritzementes, der besonders hart wird, brennt man nach **A. Allain, D. Ind.-Ztg. 1870, 79,** 2 Äqu. Kieselsäure, 1 Äqu. kieselsaurer Tonerde und 9—10 Äqu. kohlensauren Kalk, mahlt, vermischt mit 2—3 Äqu. künstlichem, kohlensaurem Baryt, brennt nochmals und mahlt schließlich fertig.

Zur Herstellung eines Zementes mischt man Calciumsulfat, Bariumchlorid und eine zur Bildung von Oxychlorid geeignete Base, z. B. Magnesiumoxyd oder Bleioxyd. Das Material eignet sich wegen seiner Wetterbeständigkeit auch zur Herstellung von Anstrichfarben von Fassaden. **(D. R. P. 150 868.)**

Ähnliche magnesiumhaltige, trockene Zementmassen werden durch Vermischen von Magnesit mit Gips, Magnesiumsilicaten, Zechstein, Zement, Ton usw. gewonnen, wie dies beispielsweise in **D. R. P. 146 244, 149 135** und **152 252** beschrieben ist.

Da die Festigkeit erhärteter Magnesiazementmasse aus gebrannter Magnesia stark von den Gewichtsverhältnissen zwischen Magnesit und Ton abhängt, wählt man nach vorliegendem Verfahren zur Bereitung eines besonders harten Materiales ein Verhältnis von 2 Tl. Magnesit und 1 Tl. Ton, der als feinsandiger, in Wasser leicht erweichender Tonmergel mit wenig fremden Beimengungen angewendet werden soll. Zur weiteren Erhöhung der Festigkeit vermahlt man mit den Grundstoffen zusammen geringe Mengen von Kalisalzen in die Masse. **(D. R. P. 295 123.)**

Ein Gegenstück zu dem Sorelzement bildet das Bindemittel von **Cappon,** hergestellt aus gebranntem Dolomit und Calciumchloridlösung. Es bildet sich Magnesiumchlorid, aus diesem weiter Magnesiumoxychlorid und unter der Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure basisch kohlensaurer Kalk. Man verarbeitet am besten ein Gemenge von gebranntem Dolomitkalk mit 5—15%, meist genügt die unterste Grenze, Calciumchlorid. Der Zement erhärtet langsam, wird aber sehr hart und unterscheidet sich vom Sorelzement vorteilhaft durch seine Wasserbeständigkeit, hervorgerufen durch die dichte Zwischenlagerung von basisch kohlensaurem Kalk zwischen die Poren des Oxychlorides. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1696.)**

Nach **Sorel** wird durch Einrühren von Zinkoxyd in salzsaure Zinklösung von 50—60° Bé eine Masse erhalten, die sich wie Gips in Formen gießen läßt, hart wie Marmor ist und von Frost, Nässe und Hitze nicht angegriffen wird. Um ihr zu schnelles Erhärten zu verhindern, setzt man dem Gemisch 3% Borax oder Salmiak hinzu. Besonders geeignet ist die Lösung dieses basischsalzsauren Zinkoxyds zum Anstrich von Gebäuden, Zimmern usw., sie verhält sich ähnlich wie Firnis- oder Ölanstrich. Die erhärtete Masse widersteht einer Hitze von 300°, ohne ihren Zusammenhang zu verlieren, und wird selbst von den stärksten Säuren nur sehr langsam angegriffen. **(Dingl. Journ. 139, 130.)**

Auch die gebrannten und gemahlenen Klinker aus 2 Tl. trockenem Gaskalk und 1 Tl. trockener schwefelsaurer Tonerde, mit einer Zinkvitriollösung (1 Tl. Zinkvitriol und $4^1/_2$ Tl. Wasser) angefeuchtet, geben nach **P. Spence** einen verwendbaren Zement. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 151.)**

Eine zementartige Masse, die mit Wasser nicht erhärtet, dagegen mit einer Wasserglaslösung zu einer festen Masse erstarrt, wird nach **D. R. P. 23 205** hergestellt durch Brennen eines zu Ziegeln geformten Gemenges von eisenfreier Kreide mit eisenfreiem Quarz bei Weißglut. Das gemahlene, mit Wasserglas angeriebene Produkt wird zu einem dünnflüssigen Brei angerührt und in Formen gegossen.

Ein weißer Zement besteht nach **E. P. 738/80** aus einem Gemenge von je 100 Tl. gebranntem Kalk und Quarzpulver und 5 Tl. Gips.

Zur Herstellung eines weißen, unter Wasser erhärtenden Zementes brennt man nach **D. R. P. 16 755** eine zu Ziegeln geformte Masse aus 25 Tl. eisenfreier Kieselgur, 75 Tl. eisenfreier Kreide und einer Lösung von 2,5 Tl. Pottasche oder Soda bei Weißglut und mahlt.

Weißen Portlandzement erhält man nach **Wormser, Tonind.-Ztg. 1905, 1843** durch Mischen der Rohstoffe mit 2—5% Salmiak. Das färbende Eisen soll beim Brennen verdampfen.

Zur Gewinnung von weißem Zement setzt man den gewöhnlichen eisenhaltigen Rohstoffen Calciumchlorid in Gegenwart von Kohle zu und behandelt die hocherhitzte Masse mit Wasserdampf, so daß die Metalloxyde als Chloride flüchtig gehen. **(D. R. P. 323 521.)**

Ein weißer Zement (Weißzement Liesberg) wird nach **J. Gresly, Tonind.-Ztg. 1905, 1679** und **1710** aus Kaolin, Marmor und Gips erhalten.

Weißer Zement wird nach **D. R. P. 110 523** durch Brennen von möglichst eisenfreiem Kalk und Ton mit Feldspat hergestellt. Im Original finden sich Zahlenangaben über eine besonders günstige Zusammensetzung. Nach **Zusatz 112 983** kann man auch künstliche Verbindungen verwenden, wenn sie Kieselsäure zuführen und als Schmelzmittel dienen, so z. B. die künstlichen eisenfreien, sauren kieselsauren Gläser, die man durch Verschmelzen von Alkalien oder alkalischen Erden mit oder ohne Tonerde und Kieselsäure gewinnt. Diese Gläser werden mit eisenfreiem Ton und eisenfreiem Kalk zusammengebrannt. Siehe **D. R. P. 110 824**: Herstellung von Portlandzement.

Nach **E. P. 18 838/10** gewinnt man einen weißen hydraulischen Zement durch Erhitzen eines Gemenges von fein gemahlenem Kalk, Feldspat, Kochsalz, Kalialaun oder Tonerdesulfat und ev. etwas Magnesiumsulfat auf 900°.

Zur Herstellung eines weißen Portlandzementes brennt man Glas oder Feldspat mit Tonerdehydrat entweder zunächst allein, um eine künstliche Puzzolanmasse zu gewinnen, die dann beim Anmachen mit gelöschtem Fettkalk zementartig erhärtet oder brennt direkt im Gemenge mit gebranntem oder gelöschtem Fettkalk. **(D. R. P. 199 243.)**

643. Organische Mörtelzusätze: Fette, Öle.

Eine Zusammenstellung der Patentliteratur über Herstellung wasserdichter Mörtel bringt **C. Lüdecke in Seifens.-Ztg. 1912, 118.** Er hebt besonders die Präparate Ceresit, Bitumenemulsion, Calcit und Zechit hervor. Letztere beiden, die identisch sind, bestehen aus einem tonhaltigen Mergel, der in der Gegend von Bredelar gewonnen wird; man verarbeitet ihn in fein pulverisiertem Zustande mit Zement ohne Sandzusatz zu Mörtel. — S. a. **[683 ff.]**

Über die Wasserundurchlässigkeit der Gemenge von Mörtel mit schweren Ölen siehe **R. Feret, Zement 3, 178.**

Im allgemeinen bewirkt der Zusatz organischer Verbindungen zu Mörtelmassen eine Verzögerung des Abbindevorganges. Die Art der organischen Körper kommt nur insoweit in Betracht, als sie geeignet sind mit dem Kalk Verbindungen einzugehen, die dann die Verzögerung des Abbindens bewirken. Direkt schädlich wirken Fettsäuren und daher auch Fette auf den Zement ein. Vgl. dagegen einen Teil der folgenden Vorschriften. **(H. K. Benson u. a.,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 308.)**

Nach Beobachtungen von **S. Canevazzi, Z. f. Portlandzement-Ind. 11, 621,** wird die zersetzende Wirkung von Fettsäuren auf Zementmörtel verlangsamt, wenn man ihm Puzzolane zusetzt.

Über die Verwendung von ölhaltigen, wasserabstoßenden Kalkmischungen berichtet **Casaux in Dingl. Journ. 172, 57.** Man löscht nach dieser Vorschrift gebrannten Kalk mit soviel Wasser, daß ein trockenes Pulver entsteht, das man siebt und mit Fischtran zu einem glaserkittartigen, direkt verwendbaren, wasserbeständigen Mörtel anrührt.

Nach **F. P. 453 751** erhält man einen undurchlässigen Zement, wenn man ihm 3—4% eines getrockneten Gemenges von 40 kg Fischtran, 10 kg Salzsäure, 200 kg Ätzkalk und 300 l Wasser beigibt.

Ein Trockenkalkpulver erhält man nach **A. P. 1 348 494** durch Behandlung von Ätzkalk mit so viel Wasser, daß ein trockenes Pulver entsteht, und Zusatz einer Fettsäure noch ehe die Reaktion ganz vollzogen ist.

Zur Herstellung wasserabweisenden Kalkmörtels oder Trockenkalkes (Maurer- oder Putzmörtel) löscht man den Kalk mit einer Emulsion aus einer schwach alkalischen Flüssigkeit (Kalkwasser, Alkalilösung, Alkaliseife) und öligen oder fettigen Stoffen. **(D. R. P. 240 184.)**

Nach **D. R. P. 247 671** ist der Mörtelputz, den man aus Abfällen von der Tonschlemmerei oder aus Gesteinsbruch und Sand erhält, nicht genügend wetterbeständig, so daß es sich anempfiehlt, solchem Mörtel Öl oder fettige Stoffe zuzusetzen. Dieser Zusatz soll auch die Luftdurchlässigkeit des Putzes steigern, indem die feine Fetthaut das Eindringen von Wasser hindert.

Nach **D. R. P. 250 962** stellt man einen wasserabstoßenden Kalk her durch Vermischen des gesumpften Kalkes mit einer Lösung von Fett und Öl in Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Stärke oder anderen hochmolekularen Stoffen in Pulverform. Nach einer Ausführungsform trocknet man den gesumpften Kalk zuerst, bestäubt ihn dann mit der alkoholischen Öllösung und mahlt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels.

Nach **D. R. P. 253 613** vermischt man zur Herstellung wasserabweisender Kalk- oder Zementmörtel einen Teil der Magerungsstoffe (Sand oder Gesteinmehl) und die nötigen Farbstoffe oder Farberden mit Leinöl, breitet die Masse an der Luft aus, so daß schnelle Oxydation und Verharzung des Leinöls eintritt, mahlt die Masse sodann fein, vermischt mit den übrigen Mörtelbestandteilen und formt mit Wasser zu einem streichbaren Brei.

Um Leichtbeton wasserdicht zu machen mischt man dem fertig gemengten Mörtelbindemittel vor dem Einstampfen in Formen mit Öl imprägnierten porösen feinkörnigen Bimssand als Zuschlag zu. **(D. R. P. 331 481.)**

Den zur Herstellung porösen und wasserabweisenden Verputzes sehr geeigneten fetthaltigen Kalk gewinnt man in der Weise, daß man den Kalk mit kochendem Wasser löscht, Krystallzucker zusetzt und die Masse heiß mit Rindertalg innig sich mischt. Durch den Zuckerzusatz soll die durch das Fett verminderte Verkieselungsfähigkeit wieder erhöht werden. **(D. R. P. 282 368.)**

Wasserfester Zement wird nach **F. P. 457 886** in der Weise erhalten, daß man 100 kg mit 25 kg Schwefelsäure sulfierten Öles durch Waschen entsäuert und mit Kalk, Tonerde u. dgl. neutralisiert, wobei sich lösliche Salze bilden, die mit der Zementmasse gemischt in wasserunlösliche Metallseifen übergehen.

Zur Herstellung wasserdichten Betons und Kalkmörtels wird frisch gelöschter Kalk nach **D. R. P. 200 968** mit ölsaurem Ammoniak gemischt und der erhaltene Brei aus ölsaurem Kalk und Kalkhydrat mit Aluminiumsulfat umgesetzt. Man erhält so einen butterartigen, wässerigen, leicht verteilbaren Brei, der Kalkaluminat, Kalkoleat, Aluminiumoleat, Kalkhydrat und Gips in einer Verbindung enthält, die sich wesentlich von einem Gemisch dieser Stoffe und von ihnen selbst unterscheidet. Nach **Zusatz D. R. P. 210 541** kann man zur Herstellung von wasserdichtem Beton oder Kalkmörtel das ölsaure Calcium auch durch ölsaures Barium oder Strontium (statt Ca: $BaCO_3$ oder $SrCO_3$) und das Aluminiumsulfat durch Magnesiumsulfat ersetzen.

Um Zementkörper wasserdicht zu machen, setzt man dem in **D. R. P. 242 454** verwendeten sulfoölsauren Ammoniak nach **D. R. P. 248 297** feste Füllstoffe zu (Tonerde, Magnesit, Erdalkalisalze) und verrührt das Ganze zu einem wässerigen Brei, der auf den Zementkörper aufgestrichen, wasserabstoßend wirkt.

Zur Herstellung von wasserdichtem Zement, der zugleich feuerbeständig ist, mischt man gewöhnlichem Zement 10% essig- oder palmitinsaure Tonerde zu und gibt einen weiteren Zusatz eines Gemisches von 32—42 Tl. Chromoxyd, 18—22 Tl. Tonerde und 18—20 Tl. Magnesia **(D. R. P. 66 524).** Dieser Zusatz von palmitin- oder stearinsauren Verbindungen vermindert jedoch die mechanische Festigkeit der Steine, ohne daß der gewünschte Effekt der Wasserdichtheit erzielt würde. **(Le Chatelier, Angew. Chem. 1907, 411.)**

S. a. [489], [532], [684].

644. Seifen.

Über den Einfluß des Zusatzes von Alaun und Seife auf das Abbinden von Zement usw. siehe ein Referat im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 494.**

Ein wasserdichter, nicht ausblühender Zement wird nach **D. R. P. 142 272** hergestellt durch Vermischen von 100 kg fertig gebranntem, noch nicht gemahlenem Zement, mit einem Gemisch von 245 g Stearin, 12 g Pottasche und 10 g Kolophonium in 10 l kochendem Wasser. Nach **Zusatz D. R. P. 179 038** mischt man die Seifenlösungen den Zementklinkern in warmem Zustande bei, um eine rasche Verdunstung des Wassers zu erzielen und dem vorzeitigen Abbinden des Zementes vorzubeugen.

Der die Erhärtung von Mörtel- und Zementmischungen verzögernde Traß [471], [634] hat als Zuschlagstoff die Wasserbeständigkeit der Baukörper zu erhöhen und die nachteilige Wirkung von Seifenlösungen, die man den Mörteln zur Erhöhung der Wasserdichte zusetzt, herabzumindern. **(H. Burchartz, Mitt. v. Materialprüfungsamt 31, 80.)**

Über die Verwendung von neutraler Schmierseife als Zusatz und Dichtungsmittel für Beton siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 662.**

Bei der Bereitung von Mörtel und Beton wirkt Seifenlösung als wasserdichtendes Mittel zweifellos günstig und diese günstige Wirkung wächst, allerdings auf Kosten der Festigkeit und bei gleichzeitiger Verkürzung der Bindezeit, mit der Konzentration der Seifenlösung. Für sich allein, als Anstrichfarbe oder mit Alaun, der als Fixiermittel dienen soll, hat Seifenlösung überhaupt keinen Wert. **(Zement 4, 1 und 7.)**

Mit einer Betonmischung, bei der statt Wasser eine 8proz. Kaliseifenlösung verwendet wurde, wobei im Kubikmeter des Betons mindestens 300 kg erstklassiger, sonst 500 kg Portlandzement vorhanden sein müssen, wurden sehr gute Resultate erzielt. Man vermochte nach dieser Arbeitsweise nicht nur Hohlkörper und Prismen, sondern auch dünne Scheiben so wasserdicht zu erhalten, daß sie in 1 cm Dicke 85 cm Wassersäule 8 Tage hielten und in 3 cm Dicke unter einem Wasserdruck von 2,1 Atm. nach 24 Stunden kaum eine Durchwässerung zeigten.

Jedenfalls sind diese Methoden der Verarbeitung von Zementmischungen mit wasserabdichtenden Mitteln jenen Methoden vorzuziehen, die die Erreichung desselben Zieles durch Anstriche (z. B. mit Inertol) anstreben. **(A. Grittner, Baumat.-Markt 11, 561.)** Vgl. ebd. **S. 747** und **J. Barth, Tonind.-Ztg. 46, 1081.** Nach **E. Schütze, ebd. 40, 80,** soll die Schmierseifenlösung nicht stärker als 1—2prozentig sein, da der Mörtel sonst zu schnell abbindet und seine Festigkeit leidet. Ferner ist nur eine Kaliseife verwendbar und auch nur dann, wenn man sie der Mörtelmasse einverleibt, nicht aber, wenn man die Seifenlösung auf die fertige Ware aufstreicht.

Nach C. Roth, Armierter Beton 1912, 241 sind die Zusätze von Schmierseife und ähnlichen Substanzen zum Beton besonders anzuempfehlen, wenn er als abdichtendes Mittel gegen neutrale Wässer dienen soll, während Anstrichmittel (Inertol) diesen Zusätzen vorzuziehen sind, wenn die Festigkeit des Zementes keine Herabminderung erfahren darf und die einwirkenden Wässer sauer sind oder viele organische Zersetzungsprodukte enthalten.

Nach einem von **R. Hoffmann** mit einer 5 cm starken und 25 cm im Durchmesser messenden Betonplatte aus 1 Tl. Zement, 2 Tl. Reinsand, 5 Tl. Reinkies und 15% Wasser angestellten Versuche bewirkte ein Zusatz von 1% Schmierseife zur Masse, daß die Platte nach 14tägiger Erhärtung gegen 30 Tage lange Einwirkung von Wasser unter einem Druck von 1,5 Atm. völlig widerstandsfähig war, wogegen die Druckfestigkeit eine Herabminderung im Verhältnis von **33,5 : 14,3** erfahren hatte. **(Portlandzement-Ind. 1, 352;** vgl. **Beton u. Eisen 1912, Nr. 16.)**

Zur Herstellung eines wasserdichten Zementes vermahlt man die Klinker mit einer festgewordenen Masse, die man erhält, wenn man 40 Tl. Tran und 10 Tl. Salzsäure verkocht und diese Mischung zu 200 Tl. gebranntem Kalk zufügt, der sich mit 300 Tl. Wasser im Ablöschen befindet. Durch die Löschwärme des Kalkes wird das Wasser verdampft und weiter das Festwerden der Masse bedingt, von der 3—4% genügen, um dem Zementklinkermehl völlige Dichtigkeit gegen Wasser zu verleihen. **(D. R. P. 293 266.)**

Das Meckesche Verfahren, nach dem frischgelöschter Kalkbrei mit einer bestimmten Menge Ammoniumseifenlösung versetzt und die gebildete Kalkseife mit Lösungen von schwefelsaurer Tonerde behandelt wird, wodurch sich eigenartige basisch fettsaure Kalk-Tonerdeverbindungen bilden, eignet sich nach **O. Heller** zur Erzielung einer wasserdichten Abbindung des Mörtels, der auch höherem Wasserdruck standhält. Man mischt das Produkt vor dem Gebrauch innig mit Zement. **(Seifenfabr. 32, 361.)**

Zur Herstellung eines wasserdichten Mörtels setzt man dem Mörtel ein pulverförmiges Gemenge von Seife, löslichem Tonerdesalz und Ätzkalk zu, so daß durch Zusatz von Wasser die wasserabstoßenden Kalk- und Tonerdesalze entstehen. **(D. R. P. Anm. M. 45 219, Kl. 80 b.)**

Zur Herstellung eines wasserdichten Mörtels setzt man der Beton- oder Mörtelmischung nach **D. R. P. 182 198** Aluminiumseife zu. Man verarbeitet z. B. 1 Volumteil Portlandzement mit 1 Volumteil Sand und 0,3 Tl. des isolierenden Aluminiumseifenpulvers.

645. Bitumen, Erd-, Schieferöl, Harz, Paraffin.

Der früher viel verwendete Pontizement bestand nach **Tonind.-Ztg. 1881, 416** aus 50 Tl. 1—2 mm großem, scharfem Sand, 15 Tl. Kalkpulver, 15 Tl. Kolophonium und 20 Tl. Leinölfirnis. Ein ähnliches Mauerputzmaterial von hoher Wasserbeständigkeit wird nach **D. R. P. 11 498** durch Mischen einer abgebundenen erhärteten und gepulverten Masse aus 1 Tl. gelöschtem Kalk und 2 Tl. scharfem Quarzsand mit auf 60° erwärmtem Erdharz erzeugt. Eine Masse aus 1 Tl. Harz und 6 Tl. des Mörtels ist in hohem Maße temperaturbeständig.

Zum Wasserdichtmachen von Zement und Zementkunststeinen setzt man dem hydraulischen Bindemittel harzsaures Ammonium zu, unter dessen Einfluß sich Calcium- und Aluminiumsalze bilden, während sich das Ammoniak ohne Beeinträchtigung der Güte des Zementes verflüchtigt. Das harzsaure Ammoniak wird in der Weise hergestellt, daß man 100 Tl. Kolophonium schmilzt und allmählich unter ständigem Rühren eine Lösung von 30 Tl. konzentriertem Ammoniak in 200 Tl. Wasser zusetzt. **(D. R. P. 323 031.)**

Zum Wasserdichtmachen von Mörteln wird ihnen nach D. R. P. 211 877 eine wässerige Emulsion von bituminösen Stoffen oder Fetten, Ölen, Wachs, Seifen mit tonhaltigen Körpern zugesetzt. Man kann auch Kautschuk, Harz, Schwefel oder Kreide und je nach dem Verwendungszweck als isolierende Materialien oder zur Herstellung wasserdichter Fußböden auch andere Stoffe verwenden. Es ist gleichgültig, ob einzeln bituminöse Stoffe oder ein Gemisch, kalt oder erhitzt, mit dem Ton vereinigt werden, zweckmäßig erfolgt der Wasserzusatz zum Ton und der bituminöse Stoff wird dann dem Tonbrei zugefügt. Man erhält durch weitere Beigabe von isolierenden Materialien wasserdichte Fußböden und Belage aller Art, die je nach der Natur des Zusatzstoffes (Schlacke, Kork, Glimmer) gegen Wärme, Elektrizität oder Schall undurchlässig sind. — S. a. **Bd. II [539].**

Über die Herstellung wasserdichter Mörtel durch Zusatz einer Emulsion natürlicher oder künstlicher bituminöser Stoffe oder Seifen, Wachs-, Fett- oder Pecharten (Zellpech) mit Ton siehe auch das Ref. in Seifens.-Ztg. 1912, 274.

Um Bausteine, Beton oder Mauern wasserabstoßend zu machen, tränkt man die Ziegelsteine mit Petroleum oder setzt dieses in der Menge von 2 1 1 cbm der Mörtel- oder Betonmasse zu. So vorbehandelte Materialien sind auch nach Jahren noch wasserundurchlässig, besonders in Mauern, die man nachträglich noch mit Petroleum überstreicht. **(Petroleum 10, 104.)**

Die Frage des Zusatzes von Rohpetroleum zum Zement ist noch ungelöst, die verschiedenen Ansichten und Versuchsresultate über diesen wasserdicht machenden Betonzusatz bespricht **E. Schick** in **Tonind.-Ztg. 37, 1246.**

Zum Dichten von einseitig Wasserandrang ausgesetztem Mauerwerk feuchtet man trockene Zementmörtelmischungen mit Benzin oder Benzol unter Zusatz von je nach dem zu gewärtigenden Wasserandrang weniger oder mehr Wasser an und stampft das Gemenge in die Fugen und Löcher des Mauerwerkes. Das Benzin verhindert die Durchfeuchtung des Mörtels bei starkem Wasserandrang und hat gegenüber dem sonst verwendeten Spiritus den Vorteil, daß der Zement schneller und sicherer abbindet und daß auch der Mörtel fester wird. Schließlich verflüchtet sich das Benzin ebenso vollständig wie der Spiritus. **(D. R. P. 289 799.)**

Zur Herstellung wasserdichten Zementes mischt man den noch warmen, nach dem Zusatzpatent den erkalteten Klinker z. B. mit Paraffin und erhitzt in letzterem Falle bis zum Schmelzen des Paraffins, worauf die so mit dem Zusatzstoff vollgesaugten Klinker vermahlen werden. **(D. R. P. 296 537** und **297 759.)**

Eine säurefeste, wasserdichte Masse erhält man nach **Norw. P. 31 793** aus mit Paraffin getränkten absorbierenden Stoffen und einem hydraulischen Bindemittel durch Zusatz einer Bitumen-, Harz- oder Wachslösung in einem organischen Lösungsmittel.

Über Herstellung von Zement aus bituminösen Schiefern und Chloralkalien unter Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampf, der eine Spaltung der Chloralkalien bewirkt, so daß das freiwerdende Alkalioxyd aufschließend auf die Kieselsäure des Schiefers wirken kann, siehe **D. R. P. 86 204.**

Nach **F. P. 396 766** u. **Zusatz 12 335** setzt man den verschiedenen Zementsorten, Kalk, Gips und anderen Bindemitteln zur Herstellung isolierender, undurchdringlicher und gegen Säuren und Atmosphärilien unempfindlicher Baumateralien folgende Mischung zu: Bitumen wird in Leinöl warm gelöst, eine Lösung von Petroleum und Steinkohlenteer hinzugefügt und schließlich mit einem innigen, firnisartigen Gemenge von Leinöl, Gummi oder Harz und Zinkoxyd oder Kalk, Bariumsulfat, Soda oder Pottasche versetzt.

Über Herstellung von Teerbeton siehe **Techn. Rundsch. 1912, 654. Bd. III [267].**

Um die Abbindung des Zementes zu beschleunigen setzt man ihm nach **Seifens.-Ztg. 1911, 207** bituminöse Emulsionen zu, die aus den Rückständen der Destillation von Teer, Asphalt, Stearinpech usw. resultieren, nachdem man sie mit fettem Ton emulgiert hat. Beispiel eines Analogons der Wunnerschen Bitumenemulsion: 35 Tl. wasserfreier Ton und 40 Tl. Wasser werden bei 90° zu einem Brei angerührt, dem man unter ständigem Umrühren etwa 25 Tl. einer warmen Mischung von Asphalt, Stearinpech, Goudron oder auch von Mineralöl, Ceresin, Kautschuk usw. beifügt, bis eine gleichmäßige Emulsion entsteht. Nach Untersuchungen von **H. Seger** und **E. Cramer** wirkt diese Wunnersche Bitumenemulsion in der Tat gut isolierend gegen Wasser, doch sinkt zugleich die Festigkeit des Mörtels erheblich. **(Tonind.-Ztg. 1906, 1601.)**

Als wasserabweisende Zusatzstoffe für hydraulische Bindemittel, mit denen zusammen sie vermahlen werden, eignen sich auch bituminöse Schiefer oder Braunkohlen, ferner toniges Erdwachs und Asphalt, die man einem Schwelprozeß unterwirft und dann scharf glüht, worauf der zurückbleibende poröse, tonige Rückstand mit den öligen oder teerigen Schwelprodukten getränkt wird. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens wird der Masse vor dem Glühen Kalk zugesetzt. Das ölgetränkte Produkt zeichnet sich durch gute Vermahlbarkeit aus. **(D. R. P. 308 874.)**

Zur Bereitung einer zum Wasserdichtmachen von Zement dienenden Emulsion verarbeitet man Kalk und Schieferöl direkt oder als Zusatzprodukt in festerer Form, wobei dem Schiefer durch Schwelung die bituminösen Stoffe entzogen werden können. **(D. R. P. 310 893.)**

Zur Erzeugung einer säurebeständigen und wasserdichten Masse verkocht man ein Gemisch von Goudron oder teerhaltigen Produkten mit einem innigen Gemenge von Bimspulver, völlig trockenem Zement oder hydraulischem Kalk, das in stark erhitztem Zustande mit Paraffin gesättigt wurde. **(D. R. P. 321 029.)**

Nach dem Zusatzpatent setzt man der mit Paraffin getränkten Mischung aus saugfähigen Stoffen und Zementeine heiß bereitete abgekühlte Lösung von Bitumen in Benzol oder ähnlichen Lösungsmitteln zu. Die Schutzhaut, die man mit dieser streichbaren Masse auf Maschinenteilen oder Wänden erhalten kann, ist widerstandsfähig gegen saure Einflüsse. **(D. R. P. 329 824.)**

Nach **A. P. 309 586** und **324 112** soll man Zement bzw. Beton durch Zusatz der sonderbarsten Stoffe, wie Moorschlamm usw. verbessern können.

646. Cellulose, Zucker, Gerbstoffe, Leim, Caseïn.

Der Zusatz von Sägespänen aus weichem Holze zu frisch gelöschtem Kalk, um einen auch an sehr feuchten Wänden haftenden Putz herzustellen, wird von **Rohde** in **D. Ind.-Ztg. 1870, 322** vorgeschlagen. Es soll möglich sein, die in Neubauten mit diesem Mörtel hergestellten Wände schon nach wenigen Wochen tapezieren zu können.

Bei der Herstellung von Kalkmörtel setzt man dem Kalkhydrat Papiermasse in feinster Verteilung zu, wodurch sich bei der vollen Hohlraumerfüllung der Wassergehalt des Mörtels wesentlich vergrößern und dadurch seine Erhärtung beschleunigen läßt. **(D. R. P. 292 561.)**

Zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Gips an Zement oder Beton rührt man ihn mit 15—20 warmer Zuckerlösung an, die im Liter 100 g Zucker enthält. **(D. R. P. 184 952.)**

Der erste Hinweis auf die Festigung des Kalkmörtels durch Zuckerzusatz von **Th. Hankey** findet sich in **Glasers Ann. 1886, 187.**

Über die beschleunigende Wirkung des Zuckers beim Abbinden des Portlandzementes und seine verlangsamende Wirkung bei Romanzement, hydraulischem Kalk und Weißkalk siehe **Tonind.-Ztg. 1908, 1873.**

Zur Regelung der Erhärtung oder des Abbindens von Zement setzt man ihn beim Vermahlen oder dem Anmachwasser bei der Mörtelbereitung kleine Mengen Zucker oder Gummiarten oder deren Umwandlungsprodukte mit verdünnter Säure, und zwar mit oder ohne Zusatz anderer, eine ähnliche Wirkung herbeiführender Mittel, wie z. B. Gips, zu. Der Zusatz von 0,25—2% des Zementgewichtes eines Kohlenhydrates wirkt verzögernd auf den Erstarrungsbeginn von Romanzementen, da die Bildung der die Erhärtung beschleunigenden Calciumaluminate und Calciumaluminiumsilicate verhindert wird. **(D. R. P. 208 370.)**

Nach Beobachtungen von **H. P. Bonde** bedingt ein Zusatz von 0,25—0,5% Zucker zum Zement nach etwa 7tägiger Lagerung eine Verminderung der ursprünglichen Festigkeit um 90%. **(Tonind.-Ztg. 1917, 727.)**

Den ungünstigen Einfluß von Natriumbisulfit, besonders aber Zucker auf Zementbauten besprechen **H. Luftschlitz** bzw. **E. Schick** in **Tonind.-Ztg. 37, 1064 u. 1987**; vgl. auch **P. Rohland, Z. f. Zuckerind. 23, 185.**

Nach D. R. P. 48 946 soll Kalkmörtel durch Zusatz einer Lösung von unterschwefligsaurem Alkali und Glycerin bedeutend an Bindekraft, Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse gewinnen.

Einen wasserundurchlässigen Zement erhält man durch Vermahlen von Zementklinkern mit getrocknetem, gemahlenem, mit Gerbsäure durchtränktem Gips. **(D. R. P. 329 407.)**

Zur Herstellung eines Mörtels zum Verbinden von Wandplatten, Gipsdielen usw. vermischt man geschlämmten Ton mit Chromleim oder einem anderen Klebstoff, der nach dem Eintrocknen wasserunlöslich wird. **(D. R. P. 329 942.)**

Für Fassadenputz verwendet man nach D. R. P. 188 039 ein Gemenge von Zement mit einer Lösung von Casein in Salmiakgeist.

647. Farbige Zemente und Mörtel.

Über Zementfarben siehe **H. Günther, Tonind.-Ztg. 1907, 247.**

Die Grundlagen der Färbung von Zementwaren erörtert **C. R. Platzmann** in **Zement 1921, 448.**

Über farbige Trockenmörtel siehe **W. Rettig, Baumat.-Markt 11, 575.**

Die Darstellung von weißem und farbigem Stuck (Stucco) ist in **D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 51** beschrieben.

Nach **Wörmser** erhält man einen zum Färben geeigneten weißen Zement durch Vermahlen der Rohmischung mit 2—5% Salmiak, der im Brand das vorhandene Eisen in flüchtiges Eisenchlorid überführt. Aus den Rauchgasen wird durch Einleiten in Wasser der Salmiak zurückgewonnen. Man brennt am besten in kleinen Schachtöfen; der Salmiak kann durch das billigere Chlorzink ersetzt werden, doch erhält der Zement dann einen Stich ins Grüne. **(Tonind.-Ztg. 1908, 176.)**

Bei Herstellung einer einwandfreien, leicht zu verarbeitenden Kalk- und Zementfarbe ist auf sehr feine Mahlung, geringe spezifische Schwere und möglichst ausgiebiges Ausfärbevermögen der Farben zu achten. So eignen sich Erdfarben (insbesondere die Ockerarten und roten Eisenoxydfarben) und künstliche Mineralfarben (Bleichromate) für diesen Zweck besonders gut. Farben, die in Wasser ganz oder teilweise löslich sind, finden oft in der Zementwarenfabrikation Verwendung, jedoch eignen sie sich nicht für Kalkanstrich. **(Farbenztg. 1915, 713.)**

Zum Färben von Zementmassen mit Teerfarbstoffen setzt man den anorganischen Gemengen Farblacke zu. Zur Herstellung derartiger Farblacke können etwa folgende Farbstoffe nach dem beigefügten Verfahren verwendet werden:

Safranin G extra O, B extra O, Diamantfuchsin Ia kl. Krist., Methylviolett BB 72 O, 3BO, 6BO, Methylenblau BB, Neumethylenblau N, Solidgrün krist. O, Brillantgrün krist. extra, Thioflavin T, Auramin O, Chrysoidin AG, FF, Manchesterbraun GG, EE. — 100 kg Grünerde mit Wasser anrühren und 2 kg Farbstoff in 400 l Wasser zugeben. Der Farbstoff fixiert sich ohne Fällungsmittel.

Zur Herstellung von gefärbtem Zement erhitzt man nach **D. R. P. 82 499** den Natriumhydrat enthaltenden Kalkschlamm der Ätznatronfabrikation mit Ton oder Tonerdeverbindungen, bis die Masse genügend dicht ist und dunkel gefärbt erscheint.

Dunkelfarbiger Zement wird nach D. R. P. 122 800 hergestellt durch Zusatz von Chlorkalk zur Zementrohmasse vor dem Brennen. Ist das Rohmehl eisenarm, so müssen noch geringe Mengen Eisenoxyd zugesetzt werden.

Farbige Portlandzemente werden nach **D. R. P. 130 127** in der Weise hergestellt, daß man den Rohmehlen Metalloxyde oder Metallsalze beimengt.

Dullo erhielt tiefschwarze Zementplatten durch Formen eines Gemisches von 1,5 Tl. Zement mit 1 Tl. Braunstein mit der nötigen Wassermenge. 12% Braunstein geben ein intensives Schwarz,

6% Eisenoxyd Rot und ebenso lassen sich mit denselben Mengen Ultramarinblau und -grün bzw. Ocker blaue, grüne, gelbe und braune Zemente erhalten. Die erhärteten Platten wurden nachträglich mit Wasserglaslösung behandelt. Braune bis schwarze Platten erhält man durch Abschleifen der aus Zement und verdünnter Eisen- oder Manganvitriollösung geformten bzw. gegossenen und erhärteten Stücke mit Bichromatlösung. In der Originalarbeit finden sich ferner Angaben über marmorierte Zementplatten, Ultramarinfärbungen usw. **(Polyt. Notizbl. 1862, Nr. 23.)**

Eine widerstandsfähige, neutrale Zementfarbe erhält man nach **E. Blondel** durch Lösen von **300** g Natriumbichromat in 200 g Wasser, 140 g 66grädiger Schwefelsäure und **70** ccm Glycerin, Auffüllen auf 1000 g, Abfiltrieren der kalt ausgeschiedenen Natriumsulfatkrystalle und Verdünnen der Flüssigkeit zum Gebrauch auf 3 l, entsprechend einer Dichte von 10° Bé.

Während des Krieges wurden übrigens an Stelle von Manganschwarz und Chromoxydgrün auch die früher verpönten Farben Rebschwarz bzw. Kalkgrün nach entsprechender Zubereitung und Reinigung zum Färben des Zementes verwendet. **(K. Haerting, Tonind.-Ztg. 1919, 1243.)**

Alle Portlandzemente wirken schon bei normaler Temperatur mehr oder minder stark zersetzend auf die Ultramarinblaufarben ein. Das kieselsäurereiche Dunkelblau wird am wenigsten stark zersetzt, so daß der Zusatz von Kieselsäure, besonders aber von Kaolinkieselsäure, einen günstigen Einfluß ausübt. Die Zemente und hydraulischen Kalke verhalten sich hierbei ähnlich, wobei Raschbinder keine zersetzende Wirkung zeigten, jedoch stark mit Ausschlag behaftet waren. Zementkuchen, die in feuchter, warmer Atmosphäre gehalten wurden, zeigten die gleichen Erscheinungen, Kuchen in kohlensäurefreier, zimmerwarmer Atmosphäre wurden am stärksten zersetzt, wobei auch hier die Kaolinkieselsäure sich sehr günstig verhielt. Es scheint demnach erwiesen, daß es die Luftkohlensäure ist, die die Zersetzung der mit Ultramarinblau gefärbten Zementwaren an der Oberfläche, aber auch nur an dieser verhütet. Das Ultramaringrün hielt bei allen Versuchen der Einwirkung des Zementes stand. **(O. Jordan, Tonind.-Ztg. 38, 450.)**

Kieselsäurereiche Ultramarinsorten, aber auch nur diese, begünstigen die Erhärtung des Zementes, wobei sich das Ultramarinblau (oder -grün) im Verlauf der Zeit wegen seiner Zersetzung durch Kalkhydrat, vielleicht auch wegen der Oxydation des Schwefels, verfärbt und völlig ausbleicht. Ultramarine, die mit Gips verschnitten sind (Leucit), bewirken Fleckenbildung, Ausschlag, Treibrißbildung und Loslösung der Farbzementschicht. **(H. Härtung,** ferner auch **A. Rinne, Tonind.-Ztg. 37, 1639** und **1656,** ersterer auch in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 800.)**

Nach **K. Haerting** soll der Schwefel des Ultramarins unter den starken Druckverhältnissen und unter den sonstigen wechselnden Einwirkungen, denen der Beton ausgesetzt ist, allmählich mit den Zementbestandteilen unter Bildung von Natriumsulfat reagieren, das dann auskrystallisiert. **(Tonind.-Ztg. 43, 735.)** Vgl. **ebd. 1913, 1639** und **1656** und **1914, 450.**

R. Dyckerhoff wies schon in **D. Bau-Ztg. 1882, 98** darauf hin, daß die Ultramarinfarben die Festigkeit des Zementes erhöhen, während die anderen Farbzusätze sie herabmindern. Um dies zu vermeiden, wird der Zement nach Beimischung der Farben noch einmal gemahlen.

Kunststeine. (Werkstücke, Bauteile.)

Ausgangsmaterialgruppen.

648. Literatur und Allgemeines über Kunststeine.

Krüger, R., Die natürlichen und künstlichen Gesteine. Wien und Leipzig 1889. — Gottgetreu, R., Baumaterialien. Berlin 1880. — Strott, G. K., Die Baumaterialien usw. Halle a. S. 1883. — Rauter, G., Die Industrie der Silicate, künstlichen Bausteine und des Mörtels. Leipzig 1904. — Der Kalksandstein, seine Herstellung und Eigenschaften. Berlin 1908. — Stöffler, E., Kalksandsteine. Zürich 1900. — Wahlburg, V., Die Schleif-, Polier- und Putzmittel. Wien und Leipzig 1913. — Soxhlett, V. H., Die Kunst des Färbens und Beizens von Marmor, künstlichen Steinen usw. Wien und Leipzig 1899. — Höfer, J., Die Fabrikation künstlicher Massen sowie der künstlichen Steine usw. Wien 1908. — Förster, M., Lehrbuch der Baumaterialienkunde, Heft 2: Die künstlichen Bausteine. Dresden. — Lehner, S., Die Kunststeine. Eine Schilderung der Darstellung künstlicher Steinmassen, der Rohstoffe, Geräte und Maschinen. Wien und Leipzig 1912. — Müller, Die Herstellung der Kunststeine. Gommern i. Sachs. (Selbstverlag). Klingmüller, J., Kunststeinstraßenpflaster. Berlin 1920.

Über Roh- und Zuschlagstoffe der Kunststeinindustrie siehe **Tonind.-Ztg. 38, 63.**

Die im Gebrauch befindlichen Sorten künstlicher Pflastersteine, ihre Herstellung und Verwendung bespricht **J. Klinkmüller** in **Verhandl. d. Ver. z. Förd. d. Gewerbefleißes 1920, 69.**

Wenn man den geformten Lehmstein und den gebrannten Tonziegel zu den Kunststeinen zählt, reicht diese Industrie bis zum Beginn der Menschheitsgeschichte zurück. Aber auch bei der Beschränkung der Definition, nach der man nur solche Produkte als Kunststeine bezeichnet, die auf kaltem Wege durch Pressung oder bloßes Abbinden erzeugt, nicht aus einheitlichem Stoff (Lehm oder Ton), sondern aus Gemengen von mineralischen Stoffen mit klebenden oder kittenden

Bindemitteln bestehen, findet man die Kenntnis der Kunststeinerzeugung schon im Altertum. Sand, Kies und Kalk bildeten Quadern römischer und griechischer Bauten, aus Gips bestehen die Ornamente der Alhambra, Wasserbauten frühester Zeiten waren aus Kunststein errichtet, uralte japanische Bausteine von heute noch bedeutender Härte bestehen aus Sand und gelöschtem Kalk, die Gewölbe der Hagia Sophia in Konstantinopel sind aus Kieselgurkunststein errichtet. Die Kunstprodukte übertreffen, was Festigkeit und Haltbarkeit betrifft, häufig die natürlichen Steine, die oft aus weit entfernten Steinbrüchen herbeigeschafft und mühsam behauen werden müssen, sie sind darum wesentlich billiger und überdies für jeden Verwendungszweck aus örtlich vorhandenem Rohstoff anfertigbar. Man unterscheidet die Kunststeine für Außen-, Innen- und Ausbau und zählt ihnen vielfach auch die Nachahmungen der Ziegel und natürlichen Gesteine für Bauzwecke (Granit, Pflastersteine), Verblendplatten und Ziersteinimitationen zu. Im vorliegenden Abschnitt gehen dieser Anordnung nach Spezialverwendungszwecken die Kapitel voraus, in denen Kunststeine nach dem vorwiegenden Gemengebestandteil aufgeführt sind.

Als desinfizierenden Mörtelzusatz bei der Herstellung künstlicher Steine ersetzt man die bisher verwendeten Teeröle, Carbolsäure und Terpentin durch Pikrinsäure. **(D. R. P. 237089.)**

Die Hauptmasse der Zementsteine besteht aus gewöhnlichem Beton und nur die Schauflächen werden aus einer Mischung von Zement und gefärbtem Kalksteinmehl hergestellt, was dann die täuschende Imitation von weißen, roten oder grünen Sandsteinen ergibt. In ähnlicher Weiße ist es die äußere Schicht, die durch ihren Gehalt an kleinen Flußmuscheln oder Gesteinbrocken dem ganzen Zementstein den Charakter von Muschelkalk, Kunstgranit oder Kunstmarmor verleiht. Hierher gehört auch der aus Zement und etwa 10% Asbest durch Pressen erzeugte Eternitschiefer, der wie natürlicher Schiefer aussieht, ihn jedoch an Festigkeit bedeutend übertrifft. Von großer Bedeutung ist der Kalksandstein, der durch Einwirkung von gespanntem Dampf auf ein sonst kaum reagierendes Gemenge von 92—96% Sand mit 4—8% gelöschtem Kalk erzeugt wird, ferner wären noch zu erwähnen die Kalkschlackensteine mit granulierter Hochofenschlacke und die rheinischen Schwemmsteine mit Bimssand als Füllstoff. Neuerdings wird auch der schon im Altertum als Baustoff verwendete Gipsstein aus Estrichgips viel verwendet, da er durchaus wetterbeständig ist. Nicht völlig beständig und daher nur für Innenarchitektur verwendbar sind die verschiedenen Sorten von Magnesiazement, die besonders zur Herstellung der fugenlosen Fußböden (Torgament, Terralith, Lignolith, Scheya) dienen.

Alle diese Kunststeinarten, auch die Korksteine, Bieligheimer Wetzsteine, die künstlichen Bimssteine, der Wurlitzit und der Pyrogranit sind ungebrannte, durch bloßes Pressen bzw. Abbinden der Bestandteile erzeugte Produkte. Ihnen steht die wesentliche gewaltigere Industrie der gebrannten Steine gegenüber, deren Fabrikation im Abschnitt [526ff.] und [537ff.] abgehandelt ist. **(O. Schmidt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1168.)**

649. Kalksandstein, Rohstoffe.

Der Kalksandstein, seine Herstellung und Eigenschaften, herausgegeben vom Verein der Kalksandsteinfabriken. 1909.

Über Kalksandsteine siehe auch die Fortsetzung der **v. Glasenapp**schen Arbeiten in **Tonind.-Ztg. 1904;** vgl. **Jahrg. 1908, 728.**

Über Herstellung der Kalksanddachsteine berichtet **B. Krieger** in **Tonind.-Ztg. 37, 892.**

Ein Beweis für den Wert dieses Baustoffes ist darin zu erblicken, daß (nach **Ost**) 1908, das ist 10 Jahre nach Etablierung der Industrie in Deutschland, eine Milliarde Kalksandsteinziegel abgesetzt wurde.

Den Einfluß der Rohstoffe und der einzelnen Arbeitsvorgänge auf die Güte der Kalksandsteine besprechen **Leduc** und **de la Roche** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 460.**

Kalksandstein ist ein Preßprodukt aus Quarzsand mit 5—8% Ätzkalk, in dem durch einen Dampfprozeß durch chemische Umsetzung der Bestandteile Calciumhydrosilicat gebildet wird, das als hydraulisches Bindemittel wirkt. Unmittelbar nach dem Dämpfen enthält der Stein noch Calciumoxydhydrat, das erst beim Lagern der Steine in Carbonat übergeht, wodurch die Anfangsfestigkeit der Steine weiter bis zur Endfestigkeit steigt. Die Festigkeit der Steine der Kalksandsteine kann durch verschiedene Maßnahmen zum Teil beträchtlich gesteigert werden. So vor allem, wenn man den Sand mit vorher abgelöschtem Kalk aufbereitet, der als zunächst amorphe, allmählich krystallinisch werdende Kittmasse wirkt. Durch diese Beobachtung erklärt es sich, daß viele Kalksandsteine mit der Zeit an Festigkeit zunehmen, da die mit Ätzkalk bereiteten Steine gleich nach der Herstellung fester sind als die mit Kalkhydrat hergestellten. **(E. Schleier, Tonind.-Ztg. 1908, 871.)**

Ferner kann man durch Zusatz von 15% feingemahlenem Sand zu Kalksandsteinen die Festigkeit der Steine um 150% erhöhen und weiter sogar um 300%, wenn der Sand gemeinsam mit ungelöschtem Kalk gemahlen, und dieser im Silo abgelöscht wird. Auch die Wasseraufnahme der Steine stellt sich dann auf höchstens 11% gegenüber der von 18% bei Steinen mit Seesand ohne gemahlenen Sand. Näheres über dieses von vielen amerikanischen Kalksandsteinwerken aufgenommene Verfahren findet sich in **Tonind.-Ztg. 1907, 871.**

Auch **Cramer (Tonind.-Ztg. 1905, 599)** empfiehlt bei der Kalksandsteinherstellung von 91 Tl. gew. Sand, 3 Tl. feingemahlenem Sand und 6 Tl. Kalk auszugehen, da die Festigkeit der erhaltenen Steine sich gegen jene der aus 94 Tl. Sand und 6 Tl. Kalk hergestellten verhält wie 185 : 118.

Nach Versuchen, die im chemischen Laboratorium für Tonindustrie ausgeführt wurden, ist die Festigkeit eines Kalksandsteines aus 84 Tl. Sand, 10 Tl. Ziegelmehl und 6 Tl. Kalk um 8,8%, jene eines Steines aus derselben Sand- und Kalkmenge mit 10 Tl. Sandmehl, statt Ziegelmehl sogar um 59% größer als jene eines Kalksandsteines aus 94 Tl. Sand und 6 Tl. Kalk. **(Tonind.-Ztg. 36, 1796.)**

Ein guter Kalksandstein soll beim Anschlagen hell klingen, mit dem Mauerhammer, ohne zu zerbröckeln, in der gewünschten Richtung spalten, eine Mindestdruckfestigkeit von 140 kg/qcm und eine höchste Wasseraufnahmefähigkeit von 5—15% des Trockengewichtes zeigen. Als Bruch ist eine Menge von 5% zulässig. Die Steine sollen überdies rost- und wetterbeständig, widerstandsfähig wie Mauerziegel und frei von löslichen färbenden Salzen sein. **(E. Schleier, Tonind.-Ztg. 43, 163.)**

Eine umfassende Zusammenstellung der Literatur über die an den Sand für Kalksandsteine zu stellenden Anforderungen bringt **B. Krieger** in **Tonind.-Ztg. 43, 307 ff.**; vgl. **ebd. 37, 892.**

Unter den Sandsorten eignet sich möglichst lehm-, erd- und tonfreier Quarz-, Feldspat-, Glimmer-, Trieb- und Grubensand; sein Korn soll durch ein Sieb mit 1—2 mm Maschenweite fallen. Ein brauchbarer Sand soll mindestens 90% Quarzkörner enthalten, kann dabei jedoch auch kalkig oder dolomitisch sein und wird in verschiedenen Korngrößen, je nach der Art des Steines und mit verschiedenen Füllstoffen, z. B. Ton, und besonders zusammen mit granulierter Hochofenschlacke verarbeitet, die den Kalkzusatz herunterdrückt. Hochofenschlacke und Bimskies dienen außerdem in grobgemahlener Form zur Verringerung des spezifischen Gewichtes der Steine. Gute Verhältniszahlen von Sand, Kalk und Ton sind 95, 94, 93, 92 Tl. Sand, je 5 Tl. Kalk und 0, 1, 2, 3 Tl. Ton, mit denen man Steingewichte von 508—519 g und Druckfestigkeiten von 206—230 kg/qcm erzielt. Von welchem Einfluß die Korngröße auf die Oberfläche und damit auch auf die Porosität und Bindefähigkeit der Steine ist, geht daraus hervor, daß bei einer Korngröße von 5 mm die Anzahl der Körner in 1 ccm 8 und die Oberfläche in 1 qcm 1,57 beträgt, während von einem Sand mit der Korngröße 0,1 eine Million Körner in 1 ccm vorhanden sind, die insgesamt eine Oberfläche von 78,54 qcm besitzen. **(B. Krieger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 562.)**

Bei Herstellung von Kalksandsteinrohmasse können die schädlichen Einflüsse des Tones, der in dem Sand vorhanden ist, durch hohen Kalkzusatz ausgeglichen werden, d. h. es muß der gesamte Ton Umwandlung in Hydrosilicat erfahren. Es empfiehlt sich jedoch in der Praxis über $2^1/_2$% Ton enthaltende Sande der hohen Umsetzungskosten wegen auszuschließen; bis zu diesem Gehalt wirkt der Ton jedoch insofern günstig, als er das Formen der Masse erleichtert. **(Tonind.-Ztg. 1903, 2057.)**

Nach im chemischen Laboratorium für Tonindustrie ausgeführten Versuchen mindert die Gegenwart von Gips im Sande die Festigkeit der aus diesem bereiteten Kalksandsteine wesentlich herab. **(Tonind.-Ztg. 36, 1686.)**

Über die Vorbereitung des Kalkes zur Kalksandsteinfabrikation siehe **B. Kosmann** in **Tonind.-Ztg. 38, 543, 1069** u. **1083,** über das Löschen des Kalkes, speziell für Kalksandsteinerzeugung, siehe ebd. **1917, 803.**

Der zur Herstellung von Kalksandsteinen nötige Ätzkalk darf keine größeren Mengen Magnesiumverbindungen und Tonerde und soll möglichst viel, am besten etwa 90% CaO enthalten. Das Pulver soll weiter so fein gemahlen sein, daß es bequem durch ein 40-Maschen/qcm-Sieb passiert ohne Rückstände zu hinterlassen.

Nach **D. R. P. 167 558** kann auch Carbidschlamm allein oder zusammen mit Calciumoxyd als Bindemittel für Kalksandstein, als Mörtelzusatz usw. dienen.

Jedenfalls ist es unbedingt notwendig, vor Anlage einer Kalksandsteinfabrik Sand und Kalk vorher durch verschiedene Analysen genau untersuchen zu lassen, da nur das Ergebnis dieser Untersuchungen einige Gewähr für gute Resultate und Sicherheit für die Wahl eines der im nächsten Kapitel beschriebenen Verfahren ergibt.

Das Wasser schließlich soll nicht mehr als 5—6 deutsche Härtegrade haben, da der Erhärtungsprozeß der Steine sonst nur unvollkommen verläuft.

650. Kalksandstein, Herstellung.

Die ersten Kalksandsteinziegel wurden durch einfache nasse Pressung von 9 Tl. Sand und 1 Tl. Kalk in Amerika erzeugt. **(D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 39.)**

Zur Herstellung der Kalksandsteine kommen drei Verfahren in Betracht: das reine Hydratverfahren, bei dem man gebrannten Kalk ohne Sandzusatz löscht, zerkleinert und als Hydrat mit dem Sande mengt, das gemischte Verfahren, bei dem man gebrannten Kalk bei Gegenwart eines Teiles des Sandes löscht und dann sofort oder nach einiger Lagerung in Silos mit dem restierenden Teile des Sandes vermengt und schließlich das Ätzkalkverfahren, nach dem man den gemahlenen gebrannten Kalk gleich mit der ganzen Menge des Sandes in Mischmaschinen mischt und sofort oder nach einiger Lagerung preßt. Bei diesem Heißauf-

bereitungsverfahren löscht man abgewogene Mengen des Ätzkalkes und abgemessene Mengen des trockenen Sandes im luftdicht verschlossenen Mischapparat, wobei der Sand gleichzeitig beigemengt wird, unter Dampfzutritt und Wasserzugabe, worauf die Charge nach 20—25 Minuten noch heiß sofort auf die Pressen kommt.

Diese Methode, nach der das Ätzkalkmehl mit dem Sand in einer einzigen Mischmaschine durch direkte und indirekte Heizung in kurzer Zeit zu einer sofort preßbaren Masse aufbereitet wird, beschreibt **H. Jolig** in **Tonind.-Ztg. 44, 953.**

Von da an ist der weitere Fabrikationsgang bei allen Verfahren der gleiche: Die Formlinge gelangen sofort nach dem Pressen, möglichst ohne der Luft ausgesetzt zu werden, in den Härtekessel und werden nun während 8—10 Stunden unter einem Dampfdruck von 8 Atm. gehalten, wobei der leicht aufschließbare Kieselsäureteil des Sandes kolloidal wird und mit dem Wasser und Kalkhydrat das Calciumhydrosilicat $CaH_2SiO_4 \cdot 2\,H_2O$ gibt, das die Härte des Steines erzeugt. **(R. Seldis, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 181.)**

Die Anwendung des einen oder anderen Verfahrens richtet sich nach der Beschaffenheit der Sande und der Größe der Produktion. Das Kalkhydratverfahren erfordert wegen des Wegfalles des Silos kleinere Gebäude und hat auch den Vorteil, daß man den gelöschten Kalk, falls er fein zerteilt ist, leichter mit dem Sande vermischen kann, als mit dem gleichwertigen Quantum Ätzkalk, das nur den dritten Teil des Volumens einnimmt. Dagegen hat das Hydratverfahren den Nachteil, daß man feuchten oder gefrorenen Sand überhaupt nicht verwenden kann, da die Trockenpressen nur Mörtel bis zu 8% Feuchtigkeit verarbeiten. Beim Arbeiten nach dem Ätzkalkverfahren fällt diese Schwierigkeit fort, da zum Ablöschen des Kalkes ein großer Teil der im Sande erhaltenen Feuchtigkeit verbraucht wird, ferner bleibt auch die beim Ablöschen des Kalkes frei werdende Wärmemenge dem Kalksandgemische erhalten, so daß man auch gefrorenen Sand verarbeiten kann und durch die heiße Verpressung des Gemenges die Formreparaturkosten wesentlich herabsetzt. Jedenfalls ist bei großer Produktion die Anwendung des Ätzkalkverfahrens unbedingt empfehlenswerter.

Die verschiedenen Modifikationen dieser Verfahren der Kalksandsteinfabrikation: Ätzkalk-, Ganz-, Siloverfahren, Heißaufbereitung und Chargenverfahren, Kalklöschtrommel-Hydratverfahren und das Simplex-Silo-System können hier nicht erörtert werden. Eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile dieser einzelnen Methoden bringt **M. Perls in Techn. Rundsch. 1905, 593.** Vgl. **Kalk, Sand u. Zement 1910, 37.**

Bei der Herstellung von Kunststeinen wird die Ausdehnung des Kalkpulvers beim Löschen dazu benutzt, um innerhalb der in Formen eingeschlossenen Masse einen starken Druck auszuüben und so feste Steine zu erzeugen. Man erhält auf diese Weise Kunstkalksteine oder Kunstsandstein, letzteren aus Sand- oder Kieselerde-Ätzkalkpulver, die man in mit kleinen Öffnungen versehene Formen einschließt, um sodann Wasser oder Wasserdampf zutreten zu lassen. Zur weiteren Härtung werden die fertigen Steine dann noch zwecks Bildung von Calciumsilicat mit hochgespanntem Wasserdampf behandelt. **(D. R. P. 34 862.)**

Ein Verfahren zur Mörtelmischung aus Sand und Kalk für die Kalksandsteinfabrikation ist dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst den Sand trocknet, dann den Kalk zusetzt und Dampf zuführt. **(D. R. P. 158 674).**

Zur Herstellung kalksilicathaltiger Mörtel- oder Preßmassen für Kalksandsteine verarbeitet man ein Gemenge von Quarz und kohlensaurem Kalk in loser sandiger Form, und zwar Quarzkörner von solcher Größe, daß beim Brennen deren Oberfläche nur bis zu einer gewissen Grenze aufgeschlossen wird. Beim Zubringen von Wasser entsteht dann auch bei Gegenwart geringer Mengen kohlensauren Kalkes, wie er in muscheldurchsetztem Meersand vorhanden ist, kalksilicathaltiger Mörtel. **(D. R. P. 184 555.)**

Verfahren zur Herstellung von Kalksandsteinen aus dünnem, gießbarem Kalk-Sandmörtel bzw. aus Formlingen, die man zuerst im Dampf vertrocknet und dann der unmittelbaren Dampfeinwirkung zwecks Härtung aussetzt, um in jedem Falle dichtere Steine zu erhalten, sind in **D. R. P. 188 092** und **192 633** beschrieben.

Nach einem besonderen Verfahren zur Aufbereitung von Kalksandmasse setzt man dem frisch bereiteten Gemenge ständig warmen Kalksandmörtel aus früheren Aufbereitungen und im speziellen heißen, also eben aufbereiteten Mörtel zu, wodurch eine gleichmäßige Durchwärmung der ganzen Kalksandmasse stattfindet, da diese durch die ältere heiße Masse erwärmt wird und nicht die gesamte Löschwärme des frischen Ätzkalkes absorbiert. Das Verfahren ist auch anwendbar, wenn statt des Sandes Hochofenschlacke, Kalk oder Zuschläge vorhanden sind. **(D. R. P. 278 252.)**

Ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Kalksandsteinmasse sind dadurch gekennzeichnet, daß der gemahlene Kalk mit einem Teil des nötigen Sandes und der ganzen nötigen Wassermenge kurze Zeit gemischt, dann offen abgelöscht und schließlich mit dem Sandrest vermischt wird, wodurch sich eine erhebliche Kalkersparnis erzielen läßt. **(D. R. P. 309 708.)**

Bei Herstellung von Kalksandsteinziegeln verfährt man nach **D. R. P. 323 029** in der Weise, daß man das Kalkpulver, ehe man es mit Sand und sonstigen Bestandteilen mischt, durch kohlensäurehaltigen Dampfnebel ablöscht und dieses Dampf-Kohlensäuregemisch auch weiter beim Mengen und Plastischmachen der Masse zur Einwirkung bringt. **(D. R. P. 323 029.)**

Ein Verfahren der Herstellung von Kalksandsteinen unter Einzelverpressung der Steine ist in **D. R. P. 287 233** beschrieben.

Zur Herstellung von Kalksandsteinplatten mit dichtem Gefüge, besonders von mit farbigem, nach der Tiefe durchgehendem Figurenmuster versehenen Mosaikplatten verarbeitet man feingemahlenes Kalksandpulver nach der Färbung durch Anfeuchtung und Pressung zu einem Vorprodukt und zerkleinert dieses zu einem weniger feinen Pulver, das zur Bildung der Platten bzw. zur Bildung der Figurenmuster dient. Dadurch, daß die Stücke des zerkleinerten Vorproduktes scharfkantig sind, wird ein inniger Zusammenhang der Materialien bewirkt. **(D. R. P. 347 438.)**

Feste nagelbare Bausteine erhält man durch Formen und Dampfhärtung eines dichten Gemenges von grobgekörntem, vulkanischem Sand, feinkörniger Kieselsäure und Kalk als Bindemittel. **(D. R. P. 326 963.)**

651. Kalksandsteinhärtung. Fabrikationsfehler.

Beim Härteprozeß der Kalksandsteine ist nicht die Form der Kieselsäure, sondern die Körnung und die mechanische Festigkeit des Zusatzstoffes maßgebend. Es eignet sich deshalb auch reiner Quarz zur Kalksandsteinherstellung, obwohl er nur sehr geringe Mengen lösliche und aufschließbare Kieselsäure enthält. **(Tonind.-Ztg. 1907, 1873.)**

Demgegenüber soll nach **M. Glasenapp** der Vorgang der Kalksandsteinerhärtung auf der Einwirkung von gelöstem Kalkhydrat auf die Quarzkieselsäure bestehen, so daß sich als Folge der herrschenden Temperatur und Druckverhältnisse eine gesättigte Lösung bildet, aus der sich festes Calciumhydrosilicat auf den Quarzkörnern abscheidet. Die Lösung vermag dann neues Hydrat aufzunehmen und der Vorgang wiederholt sich, bis die genügend dicke Hydrosilicatschicht die weitere Einwirkung des Kalkhydrates hemmt. **(Tonind.-Ztg. 1906, 469.)**

Der Erhärtungsvorgang der Kalksandsteine vollzieht sich in drei Phasen: Zuerst kondensiert sich der Dampf im Formling und sättigt ihn in etwa $1^1/_2$ Stunden mit Wasser, in der zweiten Phase wird dann während der gleichen Zeit durch hochgespannten Dampf die Temperatur auf 170—180° gehalten, worauf man schließlich im dritten Fabrikationsabschnitt während drei Stunden Dampf geringerer Spannung zur Anwendung bringt. **(Baumat.-Markt 11, 1146.)**

Zur Härtung von Kunststeinen aus Kalkhydrat und Füllstoffen mittels Kohlensäure läßt man diese trocken, damit sie zugleich trocknend wirke, in auf 35—110° erhitztem Zustande auf die Steine einwirken. Man verwendet am besten, um so die Umwandlung des Kalkes in Carbonat beschleunigt durchzuführen, die aus einem Kalkofen oder aus Kesselfeuerungen stammenden kohlensäurehaltigen Gase, die man erforderlichenfalls vorher trocknet. Nach einer Abänderung des Verfahrens behandelt man die Formlinge abwechselnd mit dieser Kohlensäure und erwärmt sie dann wieder zur Entfernung des entstandenen Wassers. **(D. R. P. 180 279 und 180 280.)**

Bei der Herstellung künstlicher Steine und künstlichen Marmors aus calciumhydroxydhaltigen Grundmassen läßt man die die Härtung bewirkende Kohlensäure unter Luftverdünnung einwirken, wodurch ihr Verbrauch vermindert und die Erhärtung der Steine von innen heraus begünstigt wird. **(D. R. P. 186 069.)**

Zum Härten kalkhydrathaltiger Kunststeine mittels Kohlensäure regelt man den Gasstrom nach der Temperatur der Steine so, daß die Absorption bei den Temperaturen von (um je 5° steigend) 25—70° die Höchstbeträge von 0,5—15 Vol.-% (steigend über 1, 2, 3, 4, 5, 8) nicht übersteigt. Diese Regelung kann durch Beimischung von Luft oder durch Veränderung der Gasstromgeschwindigkeit erfolgen. Ähnlich wie Kalkhydratsteine lassen sich auch solche aus einem anderen Erdalkali- oder aus Magnesiumhydrat, Füllstoffen und Farben erzeugten Steine härten. **(D. R. P. 302 635.)**

Zur Herstellung von Kalksandsteinen erhitzt man geformte gepreßte Gemenge von Sand oder Ton und Rohkreide oder Kalksteinabfällen im Ziegelofen bis zur Zersetzungstemperatur des Kalkes auf 500—550°, während gleichzeitig etwas Wasserdampf zugeblasen wird. Man leitet die Temperaturführung und Schieberstellung so, daß die die Erhärtung des Monocalciumhydrosilicates bewirkende Kohlensäure nur langsam entweicht. Nach einigen Stunden werden die sehr harten Ziegel dem Ofen entnommen. **(D. R. P. 332 631.)**

Zur Herstellung wasserundurchlässiger Kalksandsteine führt man die Tränkungsmittel zugleich mit dem die Härtung bewirkenden Dampf in einem beliebigen Stadium der Fabrikation in den Härtekessel ein. **(D. R. P. 247 577.)**

Vgl. das Verfahren zur Härtung von Kalksandsteinen unter Hochdruck, anschließend an die Vorbehandlung der Steine in 100° heißem Abdampf. **(D. R. P. 247 938.)**

Zur Härtung von Kalksandsteinen bzw. zur Abkürzung der Härtezeit im Härtekessel um 3 Stunden wärmt man die Formlinge zuerst in geeigneten Kanälen durch Abdampf vor und dämpft sie dann erst fertig. **(D. R. P. 317 845.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kalksandsteinziegeln durch Wasserdampf- und Kohlensäureeinwirkung sind in **D. R. P. 323 029** beschrieben.

Die Ursache des Einstürzens der Kalksandsteinformlinge im Härtekessel liegt in der Verarbeitung zu nassen oder gefrorenen Sandes, ferner am zu sparsamen Gebrauch des Kalkes und schließlich an der Verwendung von schwerlöschendem Kalk. Die beiden letzteren Ursachen lassen sich durch Zusatz größerer Kalkmengen ausschalten, die Wirkung des nassen Sandes

kann man durch zwölfstündiges Stehenlassen der Formlinge vor dem Härten und jene des gefrorenen Sandes durch langsames Aufbauen und Trocknen im Kessel beheben. (**A. Weichert, Tonind.-Ztg. 36, 1154.**)

Über die Ursache des Zusammenstürzens der Formlinge im Kalksandsteinhärtekessel siehe auch **E. Schleier, Tonind.-Ztg. 40, 285, 297, 306** und **316.**

Über die Herstellung leichter Kalksandsteine und die Fehler, die bei der Fabrikation der Kalksandsteine gemacht werden, siehe **E. Naeher** bzw. **W. Satrup, Tonind.-Ztg. 40, 821** bzw. **773.**

Die häufig auftretenden Unregelmäßigkeiten in der Kalksandsteinfabrikation und die Bildung rissiger und aufgetriebener Kalksandsteine hängt innig mit der Beschaffenheit des Kalkes zusammen. Die beste Abhilfe des Mißstandes der Bildung grießigen Kalkes beim Ablöschen wäre dadurch zu schaffen, daß man den Kalk sofort nach dem Brennen oder unter Druck ablöschen würde. Doch ist es für die Praxis einfacher und billiger nur den Kalk, besonders die für chemische Fabriken eigens hergestellten Sorten, zu verwenden, der gute Probesteine liefert. (**E. Cramer, Tonind.-Ztg. 1908, 222.**)

Die übrigens nur selten vorkommenden Ausschläge von Natriumsulfat an Kalksandsteinen rühren kaum von den verwendeten Rohmaterialien her, sondern die Bildung der Salze war in einem Falle darauf zurückzuführen, daß die Materialien offen auf mit Asche bestreutem Boden gelagert wurden und dadurch die bei eintretendem Regen in Lösung gehenden Salze aufsaugten. (**Tonind.-Ztg. 36, 1907.**)

Kalksandsteine verhalten sich im Feuer ähnlich wie gewöhnliche Ziegelsteine und setzen dem Löschwasser denselben Widerstand entgegen. (**M. Gary, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1906, 69.**)

Um die Mißfärbung von Kalksandsteinen durch die Bildung von Eisenoxyd zu verhindern, wird in **Tonind.-Ztg. 1908, 573** empfohlen, die geformten Stücke, wenn sie bis zur Härtung längere Zeit stehen müssen, mit feuchten Tüchern zu bedecken und diese öfter mit Wasser zu überbrausen.

652. Kalkkunststein.

Unter dem Sammelbegriff „Kalkkunststein“ werden im folgenden im Anschlusse an die vorstehend für sich abgehandelten Kalksandsteine alle vorwiegend Kalk enthaltenden Produkte zusammengefaßt; zu ihnen zählen auch Kalksandsteine, die außer Kalk und Sand noch andere Bestandteile enthalten, ferner Kunstmarmor als Kalksteinersatz und die vorwiegend aus Calciumsulfat gebildeten Gips-Kunststeine, die ihrerseits, soweit sie aus reinem Gips bestehen, in **[617]** und **[655]** gebracht wurden.

Zur Herstellung von Kunststeinen führt man einen Teil einer gegebenen Calciumcarbonatmenge durch Erhitzen in Calciumoxyd über und verrührt das erhaltene Gemenge von Carbonat und Kalkhydrat zur Verformung mit Wasser. (**D. R. P. 151 950.**)

Zur Herstellung einer gießbaren Masse aus Kalkhydrat vermischt man nach D. R. P. 215 161 100 Tl. eines gut gelöschten, steifen, aus 50 Tl. Kalk und 50 Tl. Wasser bestehenden Kalkbreies mit 1—2 Tl. eines wasserlöslichen Kohlehydrates (Gummi, Dextrin, Zucker) und $^1/_4$ bis 1 Tl. Ätznatron. Die fließende Masse wird mit Sand, Sägemehl, Cellulose, zermahlenem Gestein u. dgl. gefüllt und in Formen gegossen, an die sie das Wasser abgibt und erstarrt. Über Härtung derartiger Steine mit fester Kohlensäure siehe D. R. P. 229 010 und 229 011.

Zur Herstellung von Kunststeinen läßt man ein Gemenge von gebranntem oder gelöschtem Kalk in Pulverform oder ein Gemenge beider mit fester Kohlensäure in Formen erstarren, die innen mit dem leichtschmelzenden Überzug einer Metallegierung oder mit einem Graphitüberzug versehen sind. Nach einer Abänderung des Verfahrens setzt man überdies noch Wasser in Form von Schnee oder Eispulver oder als Sprühregen zu. Material und Form kühlt man vor dem Mischen mit dem Kohlensäureschnee. Es tritt durch Wechselwirkung des Kalkes mit der Kohlensäure unter starker Volumvergrößerung Bildung von Calciumcarbonat ein und man erhält sehr dichte, harte und marmorähnliche Steine. (**D. R. P. 229 010** und **229 011.**)

Zur Verwendung des nach dem Sand abgesetzten Klärteichschlammes von Zuckerrübenwäschen preßt man den getrockneten Schlamm zu Ziegeln und brennt diese. Da man aus etwa 1 Million Zentner Rüben 4000 cbm Schlamm und aus diesem 2 Millionen Ziegel im Werte von etwa 36 000 M. (Goldwert) erzielen kann, ist die Verzinsung der Ziegeleianlage und die Ersparnis von etwa 5000 M. (Friedenswerte) gewährleistet und überdies erübrigt sich die Abfuhr des Schlammes. (**D. R. P. 289 984.**)

Zur Erzeugung von Bausteinen stampft man ein Gemisch von Lehm und gelöschtem Kalk, dem man nach dem Wasserzusatz Asche beimengt, in Formen und erhält so bei wiederholtem Anfeuchten der in kurzer Zeit herausnehmbaren Stücke in wenigen Tagen abgebundene Werkstücke. (**D. R. P. 332 755.**)

Zur Herstellung von Kunstsandstein und Kunstmarmor verfuhr man schon um 1850 in ähnlicher Weise wie heute: Kalk, Kiesel und Tonerde werden fein zerkleinert, geglüht, mit frisch gebranntem Kalk innig zu einem dicken Brei gemischt, die Massen in Formen von Metall, Holz usw. gepreßt und in einem Raum getrocknet, der Kohlensäure enthält. Die Masse

erhärtet und wird polierbar. Der Marmor wurde aus frisch gebranntem fettem Kalk mit wenig Wasser zum Brei durchgearbeitet, dargestellt. Auch diese Masse wurde gepreßt und in einem mit Kohlensäure gefüllten Raum getrocknet. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1848, 98.)**

Bei Herstellung von Kalksandsteinen aus Kalk, Sand mit oder ohne Ton nebst Kieselgur setzt man von letzterer einen derartigen Überschuß zu, daß der gesamte Kalk in Calciumsilicat übergeführt wird. **(D. R. P. 138 935.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens brennt man die Steine nach Beendigung der Dampfbehandlung zwecks physikalischer Umwandlung der Kieselgur nachdem man sie vor dem Brennen mit Wasserglaslösung getränkt hat. **(D. R. P. 151 945.)**

Zur Herstellung künstlicher Steine aus Sand und Kalk (Kalksandsteinabfälle) härtet man das Gemisch zuerst durch Dampf, um die Brocken oder Stücke in stückige, leicht verarbeitbare Form zu bringen und verschmilzt das beträchtliche Mengen Kalksilicat enthaltende Material im Gebläseofen zu einer zähflüssigen Schlacke, die man in eisernen Formen unter einer Sandschicht langsam erkalten läßt. **(D. R. P. 163 502.)**

Zur Herstellung von Bausteinen und Bauplatten bringt man in eine Form zuerst eine Schicht Kies oder Steinschlag, evtl. in Mischung mit Kalk, stampft dann lufttrockenen Lehm ein, erzeugt auf der Stampfoberfläche die untere Schicht noch einmal und preßt die Masse hydraulisch. **(D. R. P. 333 736.)**

Zur Herstellung von Pflasterklinkern stellt man zunächst nach Art wie man die gewöhnlichen Kalksandsteine bereitet, Steine und Platten her, die man bei SK 10—12 brennt, worauf man die gebrannten Steine grob vermahlt, den erhaltenen Sintersand mit dem geeigneten Ton formt und bei SK 6—8 zu Pflasterklinkern brennt. Das Verfahren eignet sich nach **Olschewsky** beonders für Fabriken, denen neben Sand auch ein fetter Ton zur Verfügung steht. **(Tonind.-Ztg. 36, 1404.)**

Zur Herstellung von Dachziegel-, Flur-, Bekleidungsplatten und Ornamentkunststeinen formt man ein Gemenge von 4 Tl. Zechstein (Kalkstein), 1 Tl. Zement und etwas Magnesia nach der Anteigung mit Wasser unter Druck und läßt die erhaltenen Formstücke an der Luft erhärten. **(D. R. P. 149 135.)**

Zur Erzeugung von Baukastensteinen für die Spielwarenindustrie formt man ein verknetetes, beliebig gefärbtes Gemisch von 3—4 Tl. Schlemmkreide, etwas Zement und 1 Tl. Wasserglaslösung. **(D. R. P. 313 675.)**

Die bekannten Ankerbausteine bestehen nach **D. R. P. 13 770** aus einem Gemenge gleicher Teile Sand und Kreide mit etwas Farbe (Ocker, engl. Rot, Ultramarin, Kienruß u. dgl.), das man mit etwa $^1/_2$ Tl. Firnis verrührt, worauf man in Formen preßt und etwa 8 Tage bei 100—150° trocknet.

Ein Kunststein, der sich, was Haltbarkeit betrifft, jahrelang bewährte (Stadtbahnbogenfassade am Berliner Friedrichstraßebahnhof), war aus 3 Tl. feinkörnigem Quarzsand aus Freienwalde, 2 Tl. Sternzement und 1 Tl. Kalkhydrat erzeugt worden. **(A. Friesecke, Zement 9, 14;** vgl. **Zement 8, 607.)**

Nach **F. P. 452 719** erhält man ein sehr hartes, polierfähiges Kunstsandsteinprodukt durch Pressen eines mit Alaunlösung befeuchteten Gemenges von 200 kg ungelöschtem fetten Kalk, 779 kg feuerfestem Rotsand und 20 kg Gips.

Nach einem Referat in **Jahresber. f. chem. Techn. 1890, 785** werden Kunststeine nach den Angaben von **J. Ducourneau** durch Pressen eines Gemenges von 10 Tl. Wasserkalk, 10 Tl. Steinpulver und 10 Tl. einer 5 proz. Schwefelsäure hergestellt.

Zur Herstellung von Kunststeinen benützt man nach **D. R. P. 152 190** neben Kalk und Sand die Rückstände der Leblanc- oder Ammoniaksodafabrikation, preßt in Formen, trocknet in der Wärme und härtet dann im Härtekessel mittels hochgespannten Wasserdampfes.

Zur Imitation von Basalt verwendet man nach **O. Loew** ein Gemenge von Sand, Kreide, Kolophonium, Kalk und einem leicht verkohlenden Körper oder von Stoffen, die gefärbte Schwefelmetalle zu bilden vermögen. Durch Zusatz verschiedenfarbigen Sandes läßt sich die porphyrartige Struktur der Trachyte und das feinkörnige Aussehen gewisser Granite imitieren. **(Dingl. Journ. 234, 157.)**

Ältere Vorschriften zur Herstellung künstlicher Steinmassen, z. B. aus 3 Tl. grobem Sand, 2 Tl. gepulvertem Kalk, 1 Tl. Teer, $^1/_{10}$ Tl. Wachs oder 2 Tl. fein gemahlenem Kies (Feuerstein), 3 Tl. gepulvertem Marmor, 1 Tl. Harz, $^1/_{10}$ Tl. Wachs, auch zur Bereitung künstlicher Bausteine aus hydraulischem Kalk, Kies und Asche usw. finden sich z. B. in **Polyt. Notiz-Bl. 1849, 95.**

Künstliche Steinmassen für Statuen, Fußbodenplatten, architektonische Bildwerke usw. bestehen aus Sand, Kalk, Bleiglätte in wechselnden Verhältnissen mit altem Leinöl angerührt. Die härteste Komposition bildet ein Gemenge aus Sandsteinpulver und 10—12% Bleiglätte, mit 7—8% Leinöl. Nach 24—48 Stunden ist die Mischung ziemlich fest, nach einigen Wochen besitzt sie die Härte des Sandsteins; nach einem halben Jahre gibt die Mischung am Stahle Funken. Er setzt man das Leinöl durch Kolophonium mit einem geringen Öl- oder Fettzusatz, so erhält man mit Kreide oder Kalkstein gemengt gießbare Massen. **(Preuß. Gew.-Ver.-Bl. 1850, 192.)**

Über Herstellung von Kalksandsteinen aus 130 l Kalkmilch, 100 Tl. feinkörnigem Sand, 5—10 Tl. gelöschtem Kalk, $^3/_4$ kg Soda und 4 l Teerdestillationsrückständen durch Pressen unter 250 Atm. Druck siehe **D. R. P. 120 339.**

653. Kunstmarmor, mechanische Verfahren.

Unter den zahlreichen Mörteln und Zementen, die als Marmorersatz zur Oberflächenverschönerung von Fassaden und Innenräumen dienen sollen, findet besonders der Marmorzement, das ist ein Gemenge von Gips und Alaun, wegen seiner leichten Bearbeitbarkeit und wegen der glatten porenfreien Putzflächung, die er liefert, gesteigerte Anwendung. Auch der Chalcedonzement, erhalten aus 1 Tl. Kalkteig und 2 Tl. gemahlenem, gebranntem Feuerstein, gibt einen glänzend weißen Verputz der geschliffenem Marmor gleich sieht. **(Tonind.-Ztg. 1918, 234.)**

Über die Gewinnung von Kunstmarmor aus Zement berichtet F. Hood in Techn. Rundsch. 1907, 360. Diese nach den verschiedensten Methoden hergestellten, gestreiften Kunststeine haben gegenüber jenen, die man aus Gips gewinnt, den Vorteil der bei weitem höheren Wetterbeständigkeit, so daß man sie auch als Außenbelag für Häuserfronten verwenden kann. Im Prinzip beruhen alle Verfahren darauf, daß man den dünnflüssigen Zementmörtel über farbige Einlagen gießt oder zerbrochene Zementtafeln mit gefärbten Massen ausfüllt, um die geäderte Struktur des natürlichen Materials möglichst täuschend nachzuahmen. Vgl. **K. Haerting** in **Tonind.-Ztg. 44, 894.**

Zur Herstellung von Stuckmarmor verfährt man nach **D. R. P. 3254** (vgl. **J. Simonis, D. Ind.-Ztg. 1879, 64)** folgendermaßen: Eine glatte Fläche erhält einen nur einige Millimeter starken Auftrag von mit Farbe gemischtem Zement oder Gips, den man durch weiteres Auftragen von ungefärbtem und gröberem Zement bis zur gewünschten Dicke verstärkt. Löst man den hergestellten Körper ab, so zeigt er auf der Seite, die mit der glatten Fläche in Berührung war, die Marmorierung und wird mit dieser Seite nach oben durch Kitt oder ähnliche Mittel an der zu verzierenden Stelle befestigt. Die nähere Beschreibung des Verfahrens, die Verwendung von gezupftem Fasermaterial, das die Grundzeichnungen für das Geäder liefert usw., findet sich im Original.

Ein Verfahren zur Herstellung von künstlichem Marmor aus gefärbten Steinmassen ist dadurch gekennzeichnet, daß man in eine Form Ringe oder Formen einsetzt, in und um diese Massen von verschiedener Färbung einträgt, dann die Ringe entfernt, die Farbmassen durch Umrühren mit einem Stab gegeneinander verzieht und erforderlichenfalls mit kammartigen Werkzeugen verstreicht. **(D. R. P. 150 196.)**

Zur Herstellung von Kunstmarmorplatten bringt man die Masse auf eine Schieferunterlage auf, die die Wandfeuchtigkeit von der Marmormasse abhält. **(D. R. P. 154 157.)**

Zur Herstellung von künstlichem Marmor bereitet man nach D. R. P. 125 006 zunächst auf glatter Unterlage eine entsprechend gefärbte, schnell erhärtende Masse aus Zement oder Gips, zerbricht die Platte nach dem Erhärten des Materials und füllt die Risse mit anders gefärbter Mörtelmasse aus.

Verfahren zur Herstellung künstlichen Marmors mit durchgehenden Adern sind durch verschiedenartig bewirktes Zersprengen der Gips- oder Zementplatten und Ausfüllen der Bruchstellen mit Bindemasse gekennzeichnet. **(D. R. P. 161 079 und 161 088.)**

Über die Herstellung von Kunstmarmor durch Einbringen von Farbstoffen in die Fugen der in Stücke zerbrochenen Kunststeinmasse vor dem Eintritt des Härtens siehe auch D. R. P. 141 040.

Ein Verfahren der Herstellung künstlichen Marmors durch Zersprengen von Gips- oder Zementplatten ist dadurch gekennzeichnet, daß man die flüssige farbige Bindemasse auf die porösen Platten aufgießt, so daß sie örtlich aufweichen, wodurch das Sprengen der Stücke erleichtert und die Bildung rundlich verlaufender Bruchstücke vermieden wird. **(D. R. P. 167 570.)**

Zur Herstellung breiartiger Mörtelmassen bzw. eigenartig gefärbter Kunststeine, die marmorartige Aderung zeigen, mengt man breiartige Mörtelmassen, evtl. von verschiedener Farbe, und leitet zur Entfernung der in ihr eingeschlossenen Luftblasen Luft auf die Masse, unter derem Einfluß die fließende Bewegung ein Aufsteigen der Luftblasen, ihr Platzen und die Verteilung der verschiedenen Farben hervorruft. **(D. R. P. 168 775.)**

Zur Herstellung von künstlichem Marmor gießt man mit verschiedenen, farbig miteinander reagierenden Metallsalzlösungen getränkte Kunststeinmasse nebeneinander und erhält so durch Wechselwirkung der Metallsalze, die übrigens auch durch andere miteinander reagierende Stoffe ersetzt sein können, marmorartige Aderungen in dem Produkt. **(D. R. P. 277 724.)**

Ein ähnliches Verfahren zur Herstellung von Kunstmarmor aus nebeneinander zu gießenden Kunststeinmassen, die verschiedene miteinander unter Farbstoffbildung reagierende Metallsalzlösungen enthalten, ist in **Norw. P. 23 281** beschrieben.

Mechanische Verfahren zur Herstellung marmorartiger Massen sind ferner in **D. R. P. 174 122** und **227 250** beschrieben.

Über Herstellung künstlichen Marmors durch Einpressen der Adermasse in die Grundmasse siehe D. R. P. 239 625.

Zur Erzeugung von Platten mit Friesen in einem Stück aus Marmormasse wird eine zur Bildung der Platte dienende Unterlagplatte in der Friesbreite mit einem Papier- oder Stoffstreifen belegt, worauf man die Marmorschicht auf das Ganze aufträgt, dann den Streifen entfernt, dort, wo er sich befand, den Fries in Marmormasse aufstreicht und so fugenlos mit der Hauptmasse verbindet. **(D. R. P. 254 757.)**

Zur Herstellung marmorartiger Kunststeine rührt man Gips oder Zement mit viel Wasser an, läßt absitzen, gießt die überstehende, alle löslichen Salze und leichten Verun-

reinigungen enthaltende Flüssigkeit ab, preßt den Wasserüberschuß aus dem zurückbleibenden Schlamm ab und verarbeitet die homogene tonartige Masse wie üblich auf Kunststeine. **(D. R. P. 261 454.)**

654. Kunstmarmor, anorganische und organische Bindemittel.

Über Herstellung von künstlichem Marmor aus Gips oder Alabaster siehe **Dingl. Journ. 119, 465.**

Über die Darstellung künstlichen Marmors durch Imprägnierung von Kalktuffstücken mit gefärbtem Wasserglas siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 555.**

Die unter dem Namen Marmorin bekannte, mit warmem Seifenwasser waschbare Kunststeinmasse erhält man nach **D. R. P. 15 689** durch inniges Vermengen gleicher Teile gemahlenen, geschlemmten und geglühten Magnesits mit einer wässerigen Lösung von schwefelsaurer Magnesia vom spez. Gewicht 1,90.

Kunstmarmor wird nach **D. R. P. 84 998** hergestellt durch Pressen eines innigen Gemenges von 100 Tl. Gips, 180 Tl. Quarz, 70 T. Feldspat, 25 Tl. Borsäure und Wasser. Die getrockneten Platten werden bei heller Rotglut vorsichtig gebrannt.

Zur Herstellung von künstlichem Marmor wird entwässerter Gipsstein nach **D. R. P. 102 008** vor dem eigentlichen Härten nach einem Bade von schwefelsaurer Tonerde, Magnesiumsalz oder borsaurem Alkali mit Ammoniakdämpfen vorgehärtet um ein Abbröckeln der Teilchen während des eigentlichen Härtens zu vermeiden.

Zur Herstellung von künstlichem Marmor vermischt man eine Lösung von Alaun in Wasser mit Schwerspat und Farbe und gießt das erkaltete Gemisch in Formen. Zur Nachahmung von Onyx fügt man noch gefärbten Alaun in verschieden großen Stücken zu. **(D. R. P. 138 689.)**

Die Marmorkunstmasse, die unter dem Namen Beerit in den Handel kommt, besteht nach **Techn. Rundsch. 1909, 5** aus 100 Tl. Marmormehl, 10—25 Tl. Glasstaub, 5—10 Tl. fein gepulvertem, gesiebtem Kalk und der entsprechenden Menge Wasserglas. Die Masse, die in 3 Stunden trocknet, soll sich durch ihre Polierfähigkeit und durch den weichen Ton der Färbungen, die man ihr künstlich verleiht, auszeichnen.

Auf ähnliche Weise wird nach **Techn. Rundsch. 1909, 699** auch der Borchardtsche Kunstmarmor hergestellt durch Brennen eines geformten, gepreßten, getrockneten Gemenges von 100 Tl. reinstem Quarzsand, 6 Tl. kohlensaurem Kalk, 4 Tl. Gips, je 3 Tl. Feldspat und Talkum mit etwas Infusorienerde bei Weißglut.

Über Herstellung von Kunstmarmor aus Marmormehl und Farben siehe **F. P. 455 547.**

Zur Herstellung von künstlichem Marmor schmilzt man nach **D. R. P. 170 320** ein molekulares Gemenge von schwefelsaurem Kalk und Flußspat und gießt in Formen. Nach einer Ausführungsform setzt man der geschmolzenen Masse vor dem Guß Kolkothar, ein Kupfersalz, oder einen anderen Farbstoff zu bzw. verschmilzt die Masse zur Gewinnung sehr h rter Produkte mit Graphit oder Siliciumcarbid.

Zur Nachbehandlung marmorartiger Gips- oder Zementgegenstände setzt man sie während 24 Stunden in konzentrierte Ammoniaklösung, um sie zu entfetten, zu härten und um das kalte Aussehen des Gipses bzw. Zementes zu beseitigen. **(D. R. P. 165 262.)**

Zur Herstellung marmorartig glänzender Gegenstände verrührt man einen dicken Brei von Wasser, 16 Tl. Portlandzement, 4 Tl. Schwefelzink, 1 Tl. trockenem Farbstoff und 8 Tl. Sand mit 2 Tl. der im Handel als Gabbro bekannten Caseinfarbe ohne weiteren Wasserzusatz, bis die Masse flüssig ist, fügt diesem Gemenge ein ohne Wasserzusatz bereitetes Gemisch von 2 Tl. Zement, 1 Tl. Sand und je 0,33 Tl. Zementfarbe und trockenem Farbstoff bei, setzt bis zur abermaligen Verflüssigung nochmals 0,25 Tl. Gabbro zu und gießt die nunmehr wieder flüssig gewordene Masse in Formen, aus denen sie nach 5—6 Tagen herausgenommen werden kann. **(D. R. P. 178 474.)**

Nach einer Angabe in **Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1655** vermischt man zur Herstellung künstlichen Marmors Gips oder Zement mit Farbstoffen und Eiweißwasser; formt und erhitzt die Massen zur Koagulation des Eiweißes.

Zur Herstellung von gelblich bis weiß gefärbter Marmorimitation formt man nach **O. Loew, Tonind.-Ztg. 1879, 303** 30 Tl. Sand, 42 Tl. Kreide, 24 Tl. Kolophonium und 4 Tl. gebrannten Kalk; dem Gemenge setzt man zur Herstellung meergrüner Färbung 2 Tl. Ultramarinblau, für Fleischfarbe 1 Tl. Ultramarinblau und 1 Tl. Zinnober zu. Die heiße Mischung wird, wenn sie noch eine gewisse Plastizität besitzt, in die Form gestampft und in ihr noch etwa 20 Minuten einer Temperatur von 160° ausgesetzt, worauf man langsam abkühlen läßt.

Zur Nachahmung von Marmor füllt man nach **D. R. P. 106 035** eine der Größe der zu marmorierenden Fläche entsprechende Schale mit Kupfervitriol-Lösung und verspritzt auf die Oberfläche der letzteren in Öl verriebene Farbe, die sich gleichmäßig verteilt, aber Flecke, Streifen und Wolken bildet. Der Gegenstand, der mit einem klebrigen Lack bestrichen ist, wird nun auf diese Schicht gelegt, die an dem Lack haften bleibt und dergestalt auf die Fläche übertragen wird. Eingesprengte Nester von Serpentin, Talk, Speckstein u. dgl., wie sie in natürlichen Steinarten vorkommen, werden in der Weise imitiert, daß man auf die Ölfarbschicht eine

alkoholische Lösung von Farbstoff und Schellack aufspritzt, die die Farbe verdrängt, wobei infolge der Verflüchtigung des Alkohols der Schellack muschelig erstarrt. Diese Farbschicht wird, ebenso wie oben beschrieben wurde, von dem mit einem klebenden Lack bestrichenen Gegenstand von der Kupfervitriolschicht abgehoben.

Verfahren und Vorrichtung zur Ausbreitung einer gleichmäßigen Seifenschicht auf Flüssigkeitsoberflächen zwecks Herstellung von Glaskunstmarmor sind in **D. R. P. 339 582** beschrieben.

Ein Kunstmarmor besteht nach **D. R. P. 116 261** aus einem Gemenge von Kreide, Pulver, Leinöl, Leim und Glycerin.

Zur Herstellung eines Marmorersatzes trocknet man ein Gemenge von Marmormehl, Zement, Erdfarbe und Oliven- oder Leinöl an der Luft oder in der Wärme ein. **(Norw. P. 30 877.)**

Die Fabrikation von Marmorimitation aus Gelatine oder Leim schildert ausführlich **E. Fleck, Dingl. Journ. 231, 532.**

Eine marmorartige Masse wird nach **D. R. P. 119 837** hergestellt durch Verkneten von 1500 Tl. eines anorganischen Farbstoffes mit 150 Tl. Faserasbest, der mit einer Lösung von 50 Tl. Schellack in 100 Tl. Spiritus getränkt ist. Der unlösliche Farbstoff setzt sich nach Verdunstung des Alkohols zwischen die Asbestfasern und man erhält so ein Material, das helle Adern auf farbigem Grunde zeigt.

Einen besonders dichten und festen, gegen elektrische Einflüsse so widerstandsfähigen Kunststein, daß er sich statt des teueren Marmors zur Herstellung von Schaltbrettern für elektrische Anlagen eignet, erhält man durch Verarbeitung eines Gemenges aus Zement, Braunstein, Glycerin, Asbest und Leimlösung. **(D. R. P. 232 449.)**

Eine andere Kunstmarmormasse, die gegen Bruch und Kantenbröckelung widerstandsfähig ist, erhält man aus Magnesit oder Zement mit Marmormehl, Zinkoxyd und Gips unter Zusatz einer dickflüssigen Celluloid-Acetonlösung als Bindemittel. Die gepreßten Platten sollen sich durch besondere Elastizität auszeichnen. **(D. R. P. 298 361.)**

Zur Herstellung von Kunststeinen von Art der verschieden mit Adern, Einsprengungen und Verwerfungen gebildeten Naturgesteine mischt man trocken eine Grundmasse aus Portlandzement, Muschelkalk und Farben und befeuchtet die Mischung mit einem gefärbten Binde- und Härtewasser, das schwefelsaures Kali, Glycerin und Kaliwasserglas nebst gemahlenem Füllmaterial enthält, worauf man die knetbare Masse mit andersfarbigen, nach gleichem Verfahren hergestellten Massen in Formen stampft, zur größeren Wirkung der vorhandenen Streifen und Aderbildungen weiter in der Form zerreißt und wieder verknetet, evtl. mit Einsprengungen oder Farbkörpern vermischt und schließlich abbinden und trocknen läßt. Die Masse wird dann zersägt, geteilt und geschliffen, zur Abdichtung und Festigung wiederholt in eine wässerige Mischung von Wasserglas, kohlensaurem Baryt, Kautschuk und Farbe getaucht, immer wieder getrocknet und schließlich poliert. Der Vorteil des Verfahrens, mit dessen Hilfe man jedes Naturgestein für Bauzwecke imitieren kann, beruht darauf, daß die Stücke an Ort und Stelle aus jenen leicht transportablen Bestandteilen bereitet werden können, wodurch Fracht und Bruchspesen gespart werden. **(D. R. P. 295 173.)** S. a. **[682].**

655. Gipskunststein.

Über Herstellung gießbarer Kunststeinmassen aus 100 g Gips, 10 g Zement, 5 g flüssigem Leim (Gelatine) und 500 g kaltem Wasser siehe **D. Gewerbeztg. 1858, 472.**

Geäderter Gipskunststein: 4 Tl. Harz und 1 Tl. Wachs werden zusammengeschmolzen, der geschmolzenen Masse wird die konzentrierte heiße Lösung von 6 Tl. Leim und 4 Tl. Alaun, mit 12 Tl. gepulvertem Gips unter stetem Umrühren zugesetzt; in die flüssige Masse, die beliebig gefärbt werden kann, werden Seidenabfälle eingerührt, worauf man die Masse in Formen gießt. Beim Erkalten scheiden sich die Seidenabfälle an der Oberfläche aus, die dann eine eigenartige Äderung zeigt. **(Württembg. Gew.-Bl. 1851, 264.)**

Kunststeine erhält man nach **D. R. P. 20 751** aus Gips unter Zusatz von in Alaunwasser zu Pulver gelöschtem Kalk und Sand. Das trockene Pulver wird mit Leimwasser und Essigsäure befeuchtet und in Formen gepreßt. Soll die Masse zur Herstellung von Stuckarbeiten dienen, so fällt der Sand fort.

Über Herstellung plastischer Firmenbuchstaben und Zahlen aus einem Brei von Tripolith siehe **D. R. P. 22 880.** Tripolith ist ein hellbläulichgraues Pulver, das man durch Erhitzen von Gips mit Ton und Koks oder mit Kohle und Eisenhammerschlag erhält und das für Bauzwecke sowie auch als aufsaugendes Mittel bei chirurgischen Verbänden Verwendung findet. Der Tripolith ist übrigens nach **Ziviling. 1884, 354** zur Ausschmückung von Fassaden kaum verwendbar, da seine Festigkeit unter dem Einflusse der Witterung außerordentlich rasch abnimmt.

Nach **D. R. P. 88 549** behandelt man zur Herstellung einer künstlichen Steinmasse ein Gemenge von Gips und Kalk vor dem Abbinden mit schwefliger Säure oder Sulfit zu dem Zwecke, um den freien Kalk zunächst in Calciumsulfit und schließlich in Sulfat zu verwandeln.

Zur Herstellung künstlicher Bausteine, die sehr fest und dauerhaft sein sollen, vermischt man nach **D. R. P. 108 246** abgelöschten, in Wasser pulverisierten Schwarzkalk, den man durch Zusatz von 66grädig. Schwefelsäure teilweise in schwefelsauren Kalk umgewandelt hat, mit Sägemehl, Torfmull, Asche, Spreu, Sand u. dgl., verrührt das innige Gemisch mit Gips, der evtl.

mit Boraxlösung präpariert wurde und gießt sofort in Formen. Die Masse erstarrt sehr bald zu Stein.

Zur Herstellung künstlicher Steinmassen vermischt man Gips nach D. R. P. 116 610 mit den Oxyden oder Hydroxyden des Magnesiums, Aluminiums oder Zinks und mit Phosphorsäure oder mit sauren phosphorsauren Lösungen dieser oder anderer Metalloxyde. Nach Zusatz D. R. P. 129 609 läßt man die Phosphorsäure zuletzt auf das Gemenge der anderen Stoffe einwirken; nach D. R. P. 133 983 kann der Gips durch Schwerspat, Kaolin oder Schwefel ersetzt werden.

Zur Herstellung von Gipsplatten setzt man dem Gips nach D. R. P. 126 141 $^1/_5$ seines Gewichtes an Chlormagnesium zu, rührt mit wenig Wasser an und preßt in Plattenform.

Zur Herstellung poröser Gipsplatten mischt man nach D. R. P. 144 141 10 kg Gips und 5 kg Füllmaterial (Koks, Sägemehl, Flugasche) mit einer Lösung von 250 g Natriumbicarbonat oder kohlensaurem Ammon in 10 l Wasser. Als Füllmaterial für ähnliche Massen sollen sich nach D. R. P. 140 706 desinfizierte und entfettete Kiele oder Schäfte von Vogelfedern eignen. Vgl. D. R. P. 148 817.

Zur Herstellung von Kunststein verwendet man nach Ö. P. Anmeldung 6122/06 ein trockenes Gemisch von Gips, Sand und Farbstoff, das man unter hohem Druck formt, mit Leimlösung tränkt und mit Dampf trocknet.

Zur Herstellung eines Kunststeines werden nach Norw. P. 21 481/10 55—95 Tl. Gips und 35 bis 65 Tl. Marmor gepulvert und mit einer Lösung von 1 Tl. Leim in 70 Wasser vermischt; die aus dieser Masse hergestellten Gegenstände werden mit einer Alaunlösung gehärtet.

Zur Erzeugung lichtdurchlässiger Schalen für Beleuchtungskörper aus Kunststein läßt man ein geformtes Gemisch von durchscheinenden Alabaster- oder Gipsstückchen mit Zement abbinden und poliert die fertigen Körper. **(D. R. P. 323 081.)**

656. Zementkunststein, anorganische und organische Bindemittel.

Nach **D. R. P. 323 644** läßt man geformte Zementgegenstände, die abbinden sollen, zwischen feuchten Tonschichten ohne Druck so lange liegen und erhärten, bis die Tonschichten abbröckeln.

Vollkommen wasserdichten, allerdings dunkelfarbigen Zementkunststein soll man nach **Chevalier (Polyt. Notizbl. 1867, Nr. 12)** durch Mischen von 2 Tl. Zement, 2,5 Tl. gelöschtem Kalk und 1 Tl. Kohlepulver mit der nötigen Wassermenge erhalten.

Ein Kunststein wird nach Ö. P. Anmeldung 5160/04 aus einem bestimmten Gemisch von Sand, Kiesel, Steinkohlenschlacke und Portlandzement erhalten, dem man ein Gemenge von Kalkmilch und Chlorcalciumlösung von bestimmter Konzentration zusetzt.

Zur Erhöhung der Festigkeit von Betonbaukörpern setzt man dem Gemenge von 100 Tl. Zement und 200 Tl. Sand 5 Tl. einer Mischung von gebranntem Gips und geglühtem Borax zu. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 71.)**

Wetterbeständige, künstliche Steinmassen erhält man nach D. R. P. 11 223 durch Formen, Pressen, Putzen, Schleifen und Ölen eines Gemenges von 30 Tl. Marmorstücken, 10 Tl. Zement, 20 l Wasser und 125 ccm Schwefelsäure. (Vgl. D. R. P. 13 107 und 11 783.)

Eine Kunststeinmasse wird nach E. P. 1836/82 aus 24 Tl. Sand, 12 Tl. Portlandzement, 1 Tl. Schwefel und 1 Tl. Pottasche erhalten. Die Formlinge behandelt man mit Dampf, der vorher durch Schwefelpulver geleitet wurde.

Andere ähnlich zusammengesetzte künstliche Steinmassen und ihre Herstellung sind beispielsweise in D. R. P. 24 642, 28 863, 29 820, 27 342 und A. P. 290 766 beschrieben.

Künstlichen Sandstein erhält man durch Einstampfen eines Gemenges von Sand, Sandsteinabfall, Hochofenschlacke und Portlandzement mit Soda in Formen. **(D. R. P. 60 306.)**

Um Sandstein zu imitieren bringt man nach **Farbe und Lack 1912, 214** entweder feinen Sand mittels eines Sandelapparates oder Gebläses auf den mit einer fetten Ölfarbe grundierten Körper oder man färbt überhaupt, wenn man nur sandsteinähnlich gefärbte Oberflächen und nicht die Nachahmung des körnigen Sandsteines wünscht, mit hellem Ocker, hellem englischen Rot und Schwarz in den verschiedensten Mischungsverhältnissen, je nach der Art des Sandsteines.

Über Imitation von Muschelkalksteinplatten durch Einstampfen von Muschelkalkstein und Zement in eine Form, die mit in Öl getauchten Sandkörnern ausgestreut ist, siehe D. R. P. 242 172.

Bei Herstellung von Steinen aus Zement und Füllstoffen preßt man die Mischung trocken und bringt die Formlinge ohne sie unterzutauchen in Berührung mit einer Wasserglaslösung. Die erhaltenen Kunststeine sind frei von Hohlräumen, die bei dem Naßverfahren durch Verdunstung des Wassers entstehen und darum auch bedeutend härter. **(D. R. P. 236 923.)**

Zementhaltigen Kunststeinmassen kann man auch lufttrockenen fein gemahlenen Mergel zusetzen, der gleichmäßige Abbindung der Steine bewirkt und ihre Wetterbeständigkeit erhöht. **(D. R. P. 306 952.)**

Wetterfeste künstliche Bausteine erhält man aus Kleinschlag, Kies oder Schlacke mit Traß und Posidonienschiefer als Bindemittel. Letzterer, der evtl. mit kohlensaurem Kalk gebrannt wird, läßt sich wegen seines Ölgehaltes ohne Zusatz von Brennstoffen brennen und liefert mit dem Traß eine zementähnliche Mischung. **(D. R. P. 325 777.)**

Zur Herstellung von Bauteilen oder Bindemitteln zur Verbindung von Bauteilen bringt man ein inniges Gemenge von Titaneisensand oder einem anderen Material hohen spezifischen

Gewichtes mit Zement unter evtl. Zusatz von das Erhärten befördernden Körpern durch Wasser zum Abbinden. Der Grundstoff z. B. aus Titaneisensand, Kalk, Tonerde, Magnesium- oder Siliciumverbindungen eignet sich besonders zur Herstellung von Säulen, Wandbekleidungen, Kunstmarmor, künstlichem Achat und anderen Bauteilen, die sich wegen ihres spezifisch hohen Gewichtes durch besondere Tragfähigkeit auszeichnen. **(D. R. P. 297 868.)**

Eine künstliche Steinmasse, die zur Herstellung von Zylindern, Walzen und anderen Maschinenteilen dienen soll, besteht nach **D. R. P. 8088** aus einem Gemisch von 20 Tl. Zement, 10 Tl. Schwefel, 8 Tl. Schellack und 2 Tl. Guttapercha. Diese Masse eignet sich z. B. zur Herstellung der Unterzylinder einer Walkmaschine, während der Oberzylinder aus Portlandzement ohne weitere Zusätze besteht.

Über Herstellung einer Kunststeinmasse aus Zement, Kies, Schellack und Kieselsäure siehe auch **E. P. 20 219/11.**

Auch aus einem Gemenge von Zement und Gips, das man formt und nachträglich mit Harzölen, Harzen oder Kohlenwasserstoffen tränkt, kann man nach **D. R. P. 54 444** zu kunststeinartigen Produkten gelangen.

Nach **F. P. 454 245** erhält man Kunststeinplatten aus einem Gemenge von 30 Tl. Portlandzement, 40 Tl. Marmorkies, 10 Tl. Farbstoff und 20 Tl. einer Mischung von Kolophonium, Glimmer und Alaunlösung. Nach völliger Erhärtung, d. i. nach etwa 5 Stunden, werden die Platten in passende Stücke gesägt.

Nach **Ö. P. Anmeldung 7409/06** erhält man eine künstliche, formbare Ziegelmasse durch Kochen eines wässerigen Breies von Ton, Zement, Kalk, Sand, Teer und Farbstoffen.

Nach **D. R. P. 142 136** werden völlig wasserdichte Belagmassen aus Zement oder Kalk in der Weise erhalten, daß man dem Mörtel Pech, Asphalt u. dgl. zusetzt und den fertigen gepreßten Stein nach dem Erhärten mit schwerem Teeröl tränkt, um die Poren auszufüllen; schließlich wird die Oberfläche des Steines mit heißem Eisen geglättet.

Wetterfeste weiße Kunststeine werden nach **D. R. P. 71 299** hergestellt aus einem Gemisch von Marmor- und Glaspulver mit dem durch Glühen von Ton mit Kreide erhaltenen weißen Zement, unter Zusatz einer mit Hausenblase oder Gelatine gemischten Alaun- oder Chromalaunlösung. Ein schließlicher Zusatz von Wachs oder Ceresin in Terpentin- oder Campheröl erhöht die Wasserdichtigkeit und Wetterbeständigkeit der Masse.

Nach **D. R. P. 232 449** wird ein Kunststein hergestellt aus 50 kg Zement und 3,5 kg Braunstein; dem feingemahlenen Gemisch wird eine Lösung von 4,5 kg Leim in 20—25 l Wasser und nach dem Abkühlen 40—50 kg Glycerin zugefügt. Schließlich mischt man dem Ganzen einen Asbestbrei aus ½ kg Asbest mit Wasser bei, preßt und imprägniert die Platten mit Leinöl; sie eignen sich besonders als Schaltbretter für elektrische Anlagen.

Eine formbare Kunststeinmasse wird nach **D. R. P. 100 145** aus Zement, Kreide, Leimwasser und Erdöl hergestellt.

Die Herstellung von Kunststeinen durch Erhitzen eines geformten Gemenges von 60 Tl. Klinkermehl, 27 Tl. Kalksteinpulver, 10 Tl. Bitumen, 3 Tl. Kreosotöl und etwas Wasser oder Wasserglaslösung ist in **E. P. 519 239/1919** beschrieben.

657. Zementkunststein-Werkstücke.

Barth, J., Zementröhren, ihre Herstellung, Prüfung und Verwendung zu Kanalisationsanlagen. Berlin 1914.

Über die Herstellung von auch bei Druck flüssigkeitsdichten Zementröhren durch Einpressen verschiedener durchlässiger und undurchlässiger Schichten in ein rohrartiges Gehäuse mit Hilfe der Fliehkraft siehe **D. R. P. 259 411.**

Ein Verfahren zur Erzeugung der Hohlräume allseitig geschlossener Betonhohlkörper sowie sonstiger Hohlgebilde (Mauer-, Decken-, Verblendsteine, Säulen, Balken, Treppenstufen, Gebrauchsgegenstände) aus Kunststein- und Mörtelmasse unter Verwendung von Eis ist dadurch gekennzeichnet, daß Kerne aus Eis mit der noch unerhärteten Masse umhüllt werden, wobei man durch Befestigen von Abstandstützen und Bewehreisen an den Eiskernen die Stabilität der Hohlkörper erhöht. Es muß Sorge getragen werden, daß das Eiskernschmelzwasser durch Ablaufs- und Verdunstungsöffnungen an geeigneten Stellen der Umhüllung möglichst hindernisfrei Abfluß findet. **(D. R. P. 302 137.)**

Über Herstellung von porösen Betonröhren mit hoher Druckfestigkeit siehe **D. R. P. 311 786.**

Zur Herstellung dünner fester Zementplatten läßt man den Zementbrei bei häufiger Anfeuchtung in einer mit feuchtem Lehm umgebenen Form längere Zeit (1—3 Wochen) unter Druck liegen. **(D. R. P. 167 516.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens verwendet man statt des feuchten Lehms Gummi, Wachs oder andere völlig luftabschließende Stoffe zur Umhüllung des Zementbreies bei Herstellung dünner und fester Zementplatten. **(D. R. P. 179 010.)**

Vgl. die Einrichtung zur Herstellung von Kunststeinplatten durch Walzen des zwischen zwei Transportbändern zwecks Abbindung feucht gehaltenen Materiales nach **D. R. P. 287 395.**

Zur Herstellung von Röhren, Wölbungen oder Platten läßt man den Zement-Sandbrei ohne Druck zwischen feuchten Tonschichten so lange erhärten bis letztere trocken werden und

abbröckeln. Die obere Tonschicht wird durch Beguß des Zementsandbreies mit dickflüssigem Tonbrei erhalten. **(D. R. P. 323 644.)**

Die Herstellung von Särgen aus mit Holzleisten versteiften Zement- und Gipsmassen ist in **D. R. P. 12 048** beschrieben.

Siehe auch die Herstellung von Särgen aus Zement oder Gips nach **D. R. P. 9478.**

Über Herstellung von Sarghüllen aus Zement berichtet ferner **A. Offenbach** in **Tonind.-Ztg. 40, 146.**

Ein Verfahren zur Herstellung von Zementgußstücken oder Betonkörpern für Bauzwecke, gekennzeichnet durch das Einpressen der später erstarrenden Masse unter Druck in die Form und Bewirkung auch der Abbindung und Erhärtung unter Druck ist in **D. R. P. 187 720** beschrieben.

Ein Verfahren zur Nachbehandlung frisch mit hydraulischen Bindemitteln hergestellter Kunststeine in besonderer kanalartiger Einrichtung mit Verwendung wasserdampfhaltiger Gase ist in **D. R. P. 289 494** beschrieben.

Bei Herstellung von Verbundbaukörpern aus einem vollen oder hohlen Betonblock mit einem bei seiner Herstellung mit ihm verbundenen Verkleidungskörper verwendet man Ton bzw. Bimsbeton, Kieselgur oder Kork als zum ununterbrochenen Putzträger ausgebildeten Verkleidungskörper. Dadurch werden die Ausblühungen, zu denen der Ton neigt, vermieden und man erzielt trotzdem feste Bindung zwischen Bimsbetonkörper und dem hohlen Block aus Schlacken- oder Kiesbeton. **(D. R. P. 278 476** und **287 085.)**

Einen Baustoff für Betonbauten erhält man durch Mischen von Portlandzement mit vorher bis zum Sintern (etwa 1100°) erhitzter Kieselgur. **(E. P. 137 330/1920.)**

Der Klususstein, der auf der Baustelle in hölzernen oder eisernen Formen hergestellt wird, ist ein geschlossener Betonhohlstein, der im Innern mit Schlacke oder anderen wärmehaltenden Stoffen gefüllt ist. **(Zement 9, 44.)**

Über die Verwendung des dem Granit und auch dem Basalt an Druckfestigkeit um das Doppelte überlegenen, durch Brennen eines kalkigen Tongemisches bei hoher Temperatur erhaltenen Koramits als Pflastermaterial, Verblendsteinstoff für Abwasserkanäle, zum Bau von Tresors und Pfeilerkonstruktionen siehe **Baier, Tonind.-Ztg. 1917, 713.**

Zur Beförderung der Hydratisierung von aus Zement und Füllstoffen durch Pressen herzustellenden Pflastersteinen wendet man Drucke von mindestens 1000 kg pro qcm der gedrückten Massefläche an und erhält so Steine, die dieselbe Beanspruchung gestatten wie Granitsteine. **(D. R. P. 238 330.)**

Zur Herstellung von Steinen oder Platten mischt man Bimssand bei 1000° mit Sand und sodann nach dem Abkühlen auf 80° unter Zusatz von Zement und Wasser, worauf das Material verformt wird. **(D. R. P. 323 526.)**

Als Leichtbeton für Schiffbauzwecke eignet sich ein wie in der Kunststeinindustrie üblich mit gespanntem Dampf gehärtetes und dann grob zerkleinertes Gemenge von Zement, Kalk und Leichtstoffen von Art vulkanischer Sande, Tuffasche oder granulierter Schlacke. **(D. R. P. 323 643.)**

Die Erzeugung sehr leichter Mörtel für Zwecke des Schiffbaues ist in **D. R. P. 334 512** beschrieben.

Nach den Ergebnissen eingehender Versuche kann die Erhärtung von Zementwaren und Kunststeinen mit bis zu 5,6 kg/qcm hochgespanntem Dampf derart beschleunigt werden, daß schon nach zwei Tagen die Druckfestigkeit, gegenüber der eines monatelang normal erhärteten Fabrikates, weit über das Doppelte beträgt, wenn eine bestimmte Magerungsgrenze, erdfeuchter Beton und ungestörtes normales Abbinden vor der Dampfbehandlung eingehalten werden. Über den verwendeten Dampfversuchsapparat, in dem eine Betonmischung 1 : 2 : 4 gehärtet und dann auf ihre Eigenschaften geprüft wurde, ist in **Tonind.-Ztg. 36, 1510** berichtet. Vgl. **Baumat.-Markt 11, 1022.**

Bei Herstellung säurefester Betonwaren empfiehlt **W. Beul** für Sonderzwecke, also wenn der hohe Preis nicht im Wege steht, abgebundenen Zement als Zuschlagstoff in Form von Kleinschlag, Schrot oder Sand zu verwenden. **(Tonind.-Ztg. 39, 814.)**

Über die Gefährdung des Eisenbetons durch Chlorgase bei der Lagerung von Bleichkalk in Betonkammern siehe **Tonind.-Ztg. 37, 171.** — Vgl. **Bd. II** [256].

Die für die maschinelle Herstellung von Zementbetonsteinen dienenden Formöle sollen ausschließlich Mineralöle, säurefrei und wasserunlöslich sein und bei 20° eine Viscosität von 2,5 Englergraden und eine Dichte unter 1,0 besitzen. **(C. Platzmann, Zement 9, 396.)**

Über ein Verfahren zur Erzeugung im Relief geformter farbiger Zementsteine siehe **D. R. P. 271 359.** — Vgl. [647].

658. Zement-Faserstoffplatten.

Die Herstellung künstlicher Bausteine aus gleichen Teilen Zement (oder Kalk), gehacktem Hanf (oder jeder anderen verspinnbaren Faser), mit Leinöl getränktem Ton und gepulvertem Marmor ist in **Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 345** beschrieben.

Über Herstellung einer Masse für Dachziegel oder Fassadenbestandteile aus cellulosehaltigen Abfällen und hydraulischem Kalk, mit einem Anstrich aus einem Gemenge von 5 Tl. hydraulischem Kalk, 4 Tl. Wasserglas und 1 Tl. gekochtem Leinöl siehe **D. R. P. 18 158.**

Verfahren und Maschinen zur Herstellung von Kunststeinplatten aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln mittels rotierender Trommeln bzw. Walzen oder sonstiger Vorrichtungen sind weiter in **D. R. P. 191 141, 193 185** und **194 287** beschrieben. Ein Zusatzpatent **(D. R. P. 208 626)** enthält Angaben über eine Abänderung der Apparatur.

Weitere Verfahren zur Herstellung von Platten aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln mit Hilfe der Papier- oder Pappenmaschine sind in **D. R. P. 205 257, 205 380** und **205 489** beschrieben.

Zur Herstellung von Kunststeinen mischt man nach Ö. P. Anmeldung 3367/05 Zement und Holzfasern, trocknet 24 Stunden an der Luft und härtet sodann 14 Tage unter Wasser.

Zur Herstellung künstlicher Tropfsteingebilde behängt man auf einem Gerippe angebrachte Zementkörper zwecks Bildung der stalaktitischen Teile mit in Zementmasse getauchten Stränen von Flachs, Hanf oder ähnlichem Material und formt die Massen dann von Hand in Form. **(D. R. P. 217 331.)**

Zur gleichmäßigen Vermischung von Faserstoffen mit Portlandzement mahlt man beide trocken miteinander und umhüllt so jede einzelne Faser mit Zementstaub, wodurch ein Zusammenballen der Faserstoffe vermieden wird. **(D. R. P. 206 888.)**

Zur Herstellung von Kunststeinplatten aus Faserstoffen (Holz, Asbest, Lohe) und hydraulischen Bindemitteln auf Papiermaschinen erhitzt man die geholländerten Faserstoffe vorher durch Eintragen in kochendes Wasser oder durch Dampf bzw. führt letzteren der Stoffbahn hinter der Gautsche zugleich mit dem Bindemittel zu. Die Fasern werden dadurch stark gelockert und das Bindemittel vermag gleichmäßig in die entstandenen Poren einzudringen. Zur Verstärkung der Platten führt man der Stoffbahn weiterhin groben Sand, Kies oder Metallspäne zu, die man mittels Walzen eindrückt. **(D. R. P. 225 250** und **225 471.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Platten aus Fasern und Zement sind in **D. R. P. 225 254** beschrieben.

Zur Herstellung von Gegenständen aus Mörtelgemengen walzt man einen auf einer Unterlage befindlichen, mit einer Schicht trockenen oder wenig feuchten Mörtelpulvers bestreuten Mörtelbrei über einer Schicht Papier oder einem gewebten Stoff, die auf der Pulverschicht ausgebreitet werden, so lange, bis das Papier bzw. Gewebe feucht wird. **(D. R. P. 229 697.)**

Vgl. das Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Platten durch trockenes Vorpressen des Gemisches aus Faser- und Bindematerial unter so niedrigem Druck, daß es seine Anhaftfähigkeit verliert, worauf man die Abbindeflüssigkeit zusetzt und die nasse Schicht unter erhöhtem Druck fertig walzt nach **D. R. P. 253 545.**

Vgl. ferner die Herstellung von Kunststeinen aus hydraulischen Bindemitteln und Faserstoffen mit Hilfe von Druck- oder Saugluft nach **D. R. P. 258 633.**

Die Herstellung von Kunststeinformlingen aus hydraulischen Bindemitteln, Faserstoffen, Füllmaterial und wenig Wasser kann auch in besonderer Apparatur erfolgen, die es ermöglicht, die Oberfläche der Masse vor dem Pressen mit Materialien zu bekleiden, die nachträglich dem fertigen Stein eine farbige, elastische, verdichtete oder wasserabstoßende Oberflächenschicht verleihen. **(D. R. P. 267 893.)**

Zur Herstellung von Kunstplatten aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln bildet man die Platten in ähnlicher Weise wie Gipsbriketts aus Gipspulver durch freies Absetzenlassen der aufgeschlämmten, festen Stoffe in der Flüssigkeit, zieht diese wiederholt ab, füllt die Formen nach und preßt dann nach teilweiser Abbindung in bekannter Weise. Zur Erzielung besonders tragfähiger Dachplatten für Schneedächer können diese Platten durch eingelegte Drahtgewebe gefestigt werden. **(D. R. P. 272 371.)**

Poröse oder nicht poröse Koch- und Heizplatten erhält man durch Erhitzen von auf der Pappenmaschine hergestellten gepreßten dünnen Tafeln aus Zement und Schlackenwolle unter evtl. Zusatz brennbarer Stoffe auf etwa 250°. **(D. R. P. 329 168.)**

Zur Herstellung großer, nur $^1/_2$—1 cm dicker Zementplatten von 50—100 cm Länge bedeckt man den Formboden mit einer Lage Schilfrohr und diese vor Füllung der Form mit einer trockenen Zementschicht, so daß die Platten mit der Unterlage zugleich umgewendet werden können. Man erhält so ein leichtes und billiges Bedachungsmaterial, das schnell anzufertigen ist, über mehrere Dachlatten reicht und auch auf alten Gebäuden mit weichen Dächern und weit stehenden Sparren ohne bauliche Veränderung verlegt werden kann. **(D. R. P. 273 253.)**

Ein Baumaterial erhält man durch Einpressen von mit Mörtel (Zement oder Kalk) bestrichenen, durch Draht zusammengehaltenen Schilfrohrbündeln in Formen. **(D. R. P. 311 843.)**

Zur Herstellung einer Plattenmasse aus Zement und Faserstoffen erwärmt man Holz, Cellulose oder Asbest mit Paraffin und mischt die erkaltete Masse mit einem durch Wasserzusatz formfähig gemachten Zement. Die Imprägnierung der Faserstoffe soll das Eindringen von Feuchtigkeit verhüten und andererseits soll der Zement während des Abbindens diese imprägnierten Fasern fester einschließen. **(D. R. P. 274 571.)**

Zementfaserstoffplatten, die witterungsbeständig sind, nicht zu Ausblühungen neigen und Ölfarbenanstriche annehmen, erhält man aus dem mehr als 2% Feuchtigkeit enthaltendem, jedoch nicht mit Wasser gesättigtem Plattenmaterial durch Behandlung mit Kohlensäure in einer geschlossenen Kammer. **(D. R. P. 327 004.)**

Vgl. das Verfahren zur Herstellung profilierter Gegenstände aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln, in einer Vorrichtung, die das Anwachsen des Formlinges an den Pressebestandteilen ausschließt nach **D. R. P. 277 049.**

Eine Streuvorrichtung für hydraulische Bindemittel für Pappenmaschinen zur Herstellung von Platten aus solchen Bindemitteln und Faserstoffen ist in **D. R. P. 278 584** beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre aus faserigen Stoffen und hydraulischen Bindemitteln ist durch die Verwendung einer Pappenmaschine mit einer Blechseele gekennzeichnet, die zum Schutze gegen Deformation dient. **(D. R. P. 288 601.)**

Über Herstellung von Röhren aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln siehe auch D. R. P. 266 278.

Eine Kunststeinmasse, die sich zur Herstellung von Treppenstufen, Randsteinen, Bürgersteigfliesen, aber auch Eisenbahnschwellen eignet, benützt man Jutefaser als Füllstoff in Vermischung mit unter Wasser abbindenden Zement und legt ein Jutefasergewebe als Einbettung in die Kunststeinmasse ein. **(D. R. P. 298 332.)** Die so erhaltene Zement-Füllmittelmasse (Bimskies, Traß und Bitumen) mit eingelegten Jute- oder anderen Fasermaterialien bildet eine elastische, undurchlässige, druck und zugfeste, versteinerte Holzmasse, die sich besonders als Schiffsbaumaterial eignet. **(D. R. P. 303 115.)**

Bei Herstellung von Dachdeckungs- und Wandbekleidungsplatten aus Faserstoffen und Zement mischt man jede Faserstoffart gesondert mit dem Zementbrei und bringt diese Stoffgemenge dann getrennt aufgetragen in eine Doppelsiebzylinder-Pappenmaschine, aus der die übereinander aufgetragenen Stoffbahnen der Abnehmerwalze zugeführt werden. **(D. R. P. 325 778.)**

Auch in **D. R. P. 325 778** ist ein Verfahren zur Herstellung von Dachdeckungs- und Wandbekleidungsplatten aus pflanzlichen und mineralischen Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln beschrieben.

Über die Verwendung von Holz in Verbindung mit Beton als Baustoff, besonders zum Ersatz des Holzfachwerkbaues, siehe **R. Kafka, Beton u. Eisen 1916, 201.**

659. Zement-Asbestplatten. Eternitschiefer. Abfallverwertung.

Weniger, K. A., Asbestzementschiefer-Fabrikation.

Die Fabrikation der Zement-Asbestplatten ist in **Techn. Rundsch. 1906, 86** beschrieben.

Über Asbestzement als Baumaterial und Ersatz für galvanisch überzogenes Eisen und als Grundstoff zur Herstellung von Töpferwaren siehe die Angaben in **India Rubber Journ. 59, 592.**

Die Herstellung von Asbestzement nach dem Verfahren von **A. Kühlewein** und seine guten Eigenschaften der Wasserundurchlässigkeit, Feuer- und Rauchsicherheit und der Dichte gegen Gase beschreibt **H. Fischer in Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 519.**

Über den Eternitschiefer und die Verwendung der Asbest-Zementplatten als jedem natürlichen Schiefer an Wetterbeständigkeit überlegenes Dachbedeckungsmaterial siehe **Tonind.-Ztg. 1904, 1197.** Vgl. **Technolog. Gew.-Mus. 14, 74.**

Der von **Hatschek** erfundene Eternitschiefer, ein Produkt aus 100 Tl. Zement, 18—22 Tl. Asbest und 5 Tl. Farbe findet ebenso wie die zahlreichen Konkurrenzprodukte seiner hervorragenden Eigenschaften wegen vielfache Verwendung zur Herstellung frost- und wetterbeständiger, feuer- und isolierfester Materialien für Dachbedeckung, Wandtafeln, Verschalungen, Möbel, Särge, Krankenbaracken usw.

Zur Erzeugung von Asbestzementschieferplatten nach dem System von **Hatschek** und **Klee** wird der gekollerte, zerkleinerte und gesichtete Asbest im Ganzzeugholländer mit Zement und Erdfarben oder gemahlenem Koks oder Beinschwarz gemischt, worauf die Masse gut verquirlt in die Rundsiebzylindermaschine eintritt, die sie in Form von Platten mit 45% Trockengehalt verläßt. Diese Platten werden dann zwischen mit Öl und Erdöl geschmierten Blechen gepreßt, worauf man sie zur Entfernung der Salze auslaugt und trocknet. Nach einem anderen mechanischen Verfahren erfolgt die Herstellung der Platten ohne Rundsiebmaschine nur durch Mischen, Vorpressen, Trocknen und Pressen der Masse. **(K. A. Weniger, Papierfabr. 10, 247 und 11, 1505.)**

Über die Herstellung von Asbestkunstschiefer aus Portland- oder Schlackenzementpulver und thüringischem Asbest nach dem sog. nassen Verfahren, die Fertigstellung der Platten, die von der Pappenmaschine kommen, durch 8—9stündiges Pressen zwischen geölten Stahlblechen und die Lagerung der Platten bis zu ihrer nach 4—12 Stunden beginnenden und nach 3—4 Wochen vollzogenen Erhärtung berichtet **W. Virck in Tonind.-Ztg. 40, 827, 833 und 839.**

Nach einer Abänderung des Verfahrens **D. R. P. 186 110** zur Erzeugung von Bau- und Isolierstoffen aus Asbest und Harzlösung **(Bd. II [539])** preßt man die Masse in als Umhüllung dienende wasserundurchlässige Schichten. Zum Härten dieser und ähnlicher Platten aus Faserstoffen und Zement setzt man sie z. B. mit Metallzwischenlagen in Säulenform hydraulisch gepreßt während der Pressung oder in sonst festgeschlossener Zusammenfassung der Wirkung heißen Wassers oder Wasserdampfes aus. **(D. R. P. 187 071 und 187 093.)**

Eine ähnliche Kunststeinmasse wird erhalten aus 10—20% Asbestfaser und 90—80% eines Mörtels aus 70—80% Portlandzement, 30—20% feinkörnigem Quarzsand und der nötigen Wassermenge. Der Asbest gelangt am besten als gekrempeltes Vließ in Form einer Einlage zur Anwendung. **(D. R. P. 151 946.)**

Zur Herstellung von Asbestzementplatten mischt man nach **D. R. P. 198 146** 30 kg Portlandzement, 6 kg Asbestpulver, 7 kg Asbestfasern, etwas Farbe und zur Härtung $^1/_2$ kg saures schwefligsaures Natron zuerst 10 bis 15 Minuten trocken, setzt etwas Wasser hinzu, mischt weiter und preßt die erdfeuchte Masse in Formen.

Nach **A. P. 969 202** preßt man zur Herstellung künstlicher steinartiger Massen einen wäßrigen Brei von Asbestfasern und Portlandzement oder Magnesia in Formen.

Zur Herstellung nicht schwitzender und nicht ausschlagender Zement-Asbestplatten für Dach- und Wandbekleidungszwecke ersetzt man den größten Teil des Asbestes durch den zäheren elastischeren und festeren Glimmer. **(D. R. P. 193 878.)**

Zur Herstellung eines hitzebeständigen und wärmeaufspeichernden keramischen Heizrohres verarbeitet man 25 Tl. hochwertigen Zement (auch Sorelzement) mit 50 Tl. Ziegelmehl und 25 Tl. Asbest. **(D. R. P. 288 722.)**

Zur Herstellung feuersicherer und wasserdichter Platten vermischt man nach **D. R. P. 111 146** 200 Tl. Asbest, 30—130 Tl. Zinkoxyd, 70 Tl. Zement und Leimwasser. Die Masse erhält eine Einlage von Drahtgeflecht oder von Geweben und wird nachträglich durch Walzen oder Kalandrieren in Form gebracht. Die mit Masse belegten Streifen werden dann abermals kalandriert, getrocknet, zur Erzeugung der Wasserbeständigkeit mit schwefelsaurer Tonerde imprägniert, wieder bis zur völligen Erhärtung gepreßt, geglättet und evtl. gefärbt. Die Tafeln eignen sich besser als die nach **D. R. P. 19 808** und **26 704** erzeugten Platten, die in der Hitze spröde werden und nicht wasserbeständig sind, zur Bekleidung von Gebäudeteilen, die feuerschutzbedürftig sind.

Ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Kiesbeton und Asbestzementbeton mittels eingelagerter, in dem Kunstbaumaterial verbleibender Siebe ist in **D. R. P. 325 779** beschrieben.

Zur Umkleidung eiserner Säulen oder Träger erzeugt man zunächst mit Hilfe einer Pappenmaschine, ähnlich wie man Röhren aus Papiermasse bereitet, eine Stoffbahn aus Zement und Asbest, die man entweder feucht oder nach ihrer auf einem passenden Dorn vollzogenen Erhärtung zur Bekleidung des eisernen Bauteiles verwendet. **(D. R. P. 229 767.)**

Außerordentlich harte und zähe Asbestkunststeinplatten erhält man, wenn man das unter Zusatz großer Wassermengen hergestellte Gemisch von Zement und Asbest auf der Pappenmaschine verarbeitet, so daß die Abbindung der Masse erst nach Fertigstellung der Platten eintritt. Trotz der großen Wassermengen wird die Binde- und Erhärtungsfähigkeit des Zementes so wenig gestört, daß sogar die Abfälle der Platten in neue Masse eingearbeitet werden können. **(D. R. P. 162 829.)**

Oder man stäubt das Zementpulver unmittelbar auf den auf dem Siebzylinder, also vor der Gautsche, befindlichen feuchten Faserstoff auf und vermeidet so das Hindurchführen des Zementes durch die ganze Maschine, andererseits aber auch den Übelstand, daß auf dem Transportfilz zwischen Asbest und Zement Schichtenbildung eintritt, was stets geschieht, wenn man den Zement erst auf dem Filz auf die Asbestmasse streut. **(D. R. P. 181 223.)**

Oder man übersprüht die auf der Papiermaschine befindliche Zement-Asbestmasse zur Gewinnung harter Dach- und Wandbekleidungsplatten mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so daß das entstehende Kieselfluorcalcium die einzelnen Lagen der Platte verkittet. **(D. R. P. 181 504.)**

Über Herstellung von Kunststeinen aus fein zerfasertem Asbest, wenig Wasser und im Luftstrom eingeblasenem Zement in besonderer Vorrichtung, die eine gleichförmige Mischung der Bestandteile in kurzer Zeit bewirkt, siehe **D. R. P. 240 388.**

Verfahren und Vorrichtung zum Auftragen breiiger, mehr oder minder flüssiger Stoffgemenge auf Flächen bei der Herstellung von Asbest-Zementplatten sind in **D. R. P. 219 291** beschrieben.

Formstücke aus säurefestem Zement erhält man durch Formen von Glas, Sand oder Quarz mit Ton, Asbestfasern und Wasserglas. Die geformte Masse wird 12 Stunden allmählich auf 200° erhitzt und schließlich mit einer säurebeständigen Asphaltlösung imprägniert. **(E. P. 153 047-1919.)**

Siehe auch das Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Kiesbeton mit eingelagerten bearbeitungsfähigen Stellen aus Asbestzementbeton nach **D. R. P. 325 779.**

Weitere Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Platten oder Hohlkörpern aus Faserstoffen (besonders Asbest) und Zement mit Benützung der Langsiebpappemaschine bzw. geeigneter Zentrifugen sind in **D. R. P. 200 729, 200 679** und **201 044** beschrieben. Vgl. die Abänderung des Verfahrens in mechanischer Richtung nach **D. R. P. 212 886.**

Ein Verfahren zur Nutzbarmachung der Abfälle bei der Herstellung von Asbestzementplatten auf der Pappenmaschine war in **D. R. P. 176 154** geschützt..

Zur Wiederverarbeitung des Abfallzementes bei der Herstellung von Platten aus Faserstoffen (Asbest) und Zement vermischt man den aus dem Ablaufwasser der Pappenmaschine aufgefangenen Zement fortlaufend mit der erforderlichen Menge frischen Zementes. **(D. R. P. 210 801.)**

660. Silicatkunststeine. Wasserglas in der Bautechnik.

Krätzer, H. und L. Andés, Wasserglas und Infusorienerde. Wien und Leipzig 1907.

Über die Anwendung des Wasserglases in der Bautechnik berichtet **H. Wagner in Hess. Gew.-Bl. 1872, 230.** Man verwendet nach seinen Ausführungen das Doppel-Wasserglas, bestehend aus etwa 3 Tl. konzentriertem Kali- und 2 Tl. konzentriertem Natronwasserglas zur Tränkung von Wänden, die mit magerem Mörtel verarbeitet sind, oder stellt direkt einen solchen Mörtel dar aus 10 Tl. Sand, 3 Tl. pulverförmigem Ätzkalk, 2 Tl. Kreide und soviel von dieser mit

60% Wasser verdünnten Doppelwasserglaslösung, daß ein plastischer Teig ensteht. Zum Fixieren von Farbanstrichen oder Malereien, die auf einem solchen Verputz hergestellt sind, wird das Fixierwasserglas verwendet, das man nach **Wagner** herstellt durch vollständige Sättigung von Kaliwasserglas mit Kieselerde, d. h. man schmilzt 3 Tl. wasserfreie Soda und 2 Tl. Quarzpulver zusammen und vermischt eine konzentrierte Lösung dieser Masse mit der dreifachen Menge konzentrierter Wasserglaslösung. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Ausführungen der eingehenden Arbeit verwiesen werden. Vgl. **Bd. III [201.]**.

Zur Herstellung einer künstlichen Steinmasse schlugen schon die **Gebr. Siemens in Dingl. Journ. 106, 448** vor, Kieselerdelösung (als Wasserglas) zu verwenden.

Über hydraulischen Mörtel und künstliche Kieselsteine aus Kreide oder Gips und Wasserglas siehe **Kuhlmann, Polyt. Notiz-Bl. 1848, 59.**

Die Verwendung von Marmorpulver und Wasserglas zur Herstellung einer schnell erhärtenden, sehr beständigen Kunststeinmasse wurde in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 99** vorgeschlagen.

Über Herstellung der ersten künstlichen Steine aus Sand, Kreide und Wasserglas und folgende Härtung mit Calciumchloridlösung (**Ransome**), eine Erfindung, die gemacht wurde, als man versuchte, die verwitterte Fassade des Londoner Parlamentsgebäudes mit den genannten Stoffen wieder herzustellen, berichtet **E. Kayser** ausführlich im **Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 202. Ransome** stellte auch aus Wasserglas und Sand allein die ersten Filtersteine her und erkannte die Notwendigkeit der Entfernung des aus der Calciumchloridlösung entstehenden Kochsalzes aus den Steinen.

Um das Auswaschen des Kochsalzes aus der Steinmasse zu vermeiden, stellte **Ransome** später aus einem Gemisch von 6 Tl. gewöhnlichem Sand, 6—12 Tl. Portlandzement, 6—12 Tl. gemahlenem kohlensauren Kalk und 1 Tl. Kieselerde, die in Ätznatron bei gewöhnlicher Temperatur löslich ist, mit Natronwasserglas eine Masse dar, die genügend lange plastisch bleibt, um leicht beliebige Formen auszufüllen, allmählich in einen harten Stein übergeht, der der Hitze und Kälte widersteht, gegen Feuchtigkeit undurchdringlich ist und mit der Zeit immer mehr an Härte zunimmt. Er erhielt so marmorartige und durch Zusatz von Quarzstückchen und etwas Eisenoxyd granitartige Steine, die sich sehr gut polieren ließen. **(D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 8 und 1872, Nr. 1.)**

Nach dem verbesserten Verfahren von **F. Ransome, Dingl. Journ. 145, 289 u. 293,** sind die besten Mengenverhältnisse für diese Steinmassen 10 Vol.-Tl. Sand und je 1 Vol.-Tl. Feuersteinpulver, Tonpulver und Wasserglaslösung mit oder ohne Zusatz von 15—30% der Sandmenge an präpariertem Bimsstein. Letzteren stellt man dadurch her, daß man gewöhnlichen Bimsstein mit einer Wasserglaslösung vom spez. Gewicht 1,7 zu einem steifen Teige anrührt, diesen in Kugelform bringt, die trockenen Kugeln im Tiegel schmilzt, das erhaltene Produkt fein mahlt und wieder mit Wasserglaslösung anteigt. Durch Abänderung der Mengenverhältnisse vermochte **Ransome** verschiedene Qualitäten von Mühlsteinen herzustellen. Vgl. **Dingl. Journ. 192, 121.**

Über Fabrikation an der Luft erhärtender künstlicher Steine und Schleifsteine aus Kalksteinpulver und Wasserglas, bzw. aus Glaspulver, Schmirgel und Wasserglas siehe **F. Ransome, Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 555.**

Aus einer Masse, bestehend aus 1 Tl. Faserstoff (im Holländer zerteilt), 3 Tl. Wasserglas, 1 Tl. Kalk, 2 Tl. Ton, 1 Tl. Sand und 2 Tl. Zinkoxyd, kann man Gegenstände formen, die den Witterungseinflüssen widerstehen und sich daher sowohl innerhalb wie außerhalb von Gebäuden als ornamentale Verzierungen eignen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 430.)**

Nach D. R. P. 151 877 mischt man zur Herstellung von Sandsteinen dem Gemenge von Kalk und Sand Zinkoxyd bei, das die einzelnen Kalkkörnchen umhüllt und zur festen Vereinigung der Masse beiträgt. Man benützt z. B. eine Mischung von 90 Tl. Sand, 8 Tl. Kalk und 2 Tl. freiem Zinkoxyd und bildet so ein wasserhaltiges Zinkalkalisilicat von großer Dauerhaftigkeit.

Eine säurebeständige Kunststeinmasse zu Mühlsteinen, Schleifsteinen, Ornamenten, künstlichen Zähnen usw. wird nach **Ransome (Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 871)** durch Brennen eines Teiges aus 10 l Sand, 1 l Feuersteinpulver, 1 l pulverisiertem Ton und 1 l Wasserglas von 1,6 spez. Gewicht bei heller Rotglut erzeugt.

Kunststeine für besondere Zwecke erhält man nach D. R. P. 8011 durch Brennen eines ev. mit einem Metalloxyd gefärbten, mit Wasserglas angefeuchteten Gemenges von Quarzsandpulver mit 2—10% Bleioxyd.

Über Herstellung künstlicher Steine durch Formen, Trocknen und Glühen eines Gemenges von gemahlenem Quarz mit Magnesia, Bleiglätte und Wasserglas siehe auch E. P. 3897/85.

Oder man vermischt Schieferpulver und Kalkhydrat oder Zement, zur Überführung des gesamten Kalkes bzw. aller Tonerde in Silicate, mit der nötigen Menge Wasserglaslösung, gießt die Masse in Formen, trocknet sie und brennt gegebenenfalls. **(D. R. P. 57 758.)**

Zur Herstellung von Kunststeinen verrührt man nach D. R. P. 62 270 viel Quarz, wenig amorphe Kieselsäure (Kieselgur, Infusorienerde) und Wasserglas evtl. unter Zusatz gemahlener Silicate (Augit, Hornblende) und Zement mit siedendem Wasser zu einem dickflüssigen Brei, den man in Formen preßt. Es sollen sich je nach Wahl der Bestandteile verschiedene krystallinische Polysilicate bilden, die ein schnelles Erstarren der Masse herbeiführen.

Auch aus Wasserglas, Kalk und Sand soll man gut brauchbare Kunststeine erhalten können, wenn man trockenes, gepulvertes Wasserglas anwendet und dieses zur Bildung des unlöslichen Skelettes von kieselsaurem Kalk erst nach dem Mischen mit Wasser in Lösung bringt. **(D. R. P. 63 410.)**

Zur Herstellung künstlicher Steine, Ornamente oder Figuren verschlämmt man 100 Tl. 28 grädiger Wasserglaslösung mit 3,5 Tl. gewöhnlichem Ton oder feingemahlenem Augit und verwendet diese einige Zeit sich selbst überlassene Mischung zum Anfeuchten etwa der dreifachen Menge eines einige Tage an der freien trockenen Luft liegengelassenen Gemenges von 100 Tl. feingemahlenem Sand und 8 Tl. Portlandzement. Die sofort in die Form gegossene Masse wird nach dem Erstarren getrocknet und bei 1230° gebrannt. **(D. R. P. 163 314.)**

Nach D. R. P. 148 758 werden künstliche Steine aus Quarz hergestellt, den man mit Wasserglaslösung anrührt, worauf man formt, trocknet, zum Abscheiden der Kieselsäure aus der Wasserglaslösung mit Säure behandelt und zur Entfernung der Alkalien mit Wasser auswäscht.

Zur Herstellung eines elastischen, feuer-, wasser- und säurebeständigen (Kunststein-) Materiales verarbeitet man Wasserglas, das einen starken Überschuß an freiem Alkali enthält, mit Schwefelsäure oder sauren Salzen, z. B. den Sulfaten von Zink, Eisen oder Aluminium, und füllt die mit Oxydhydraten durchsetzte alkalische Flüssigkeit mit Asbest und Kreide. Die erhaltene, unter Luftabschluß dauernd plastische Masse erstarrt an der Luft zu jenem harten, beständigen Material und bildet einen sehr verwendbaren Steinkitt. **(D. R. P. 265 143.)**

Den Baustoff des **A. P. 1 408 760** erhält man in der Weise, daß man ein Gemisch von Stahlwollfasern und anderem faserigen Gut, das hohe Absorptionsfähigkeit besitzt, mit Wasserglas unter Druck in Formen tränkt und die Stücke sodann zur Bildung von unlöslichem Calciumsilicatkitt in Calciumchloridlösung taucht. Die Steine sind feuerfest. Siehe auch **[537 ff.]**.

Zahlreiche Patentvorschriften zur Herstellung von Kunststeinmassen mit Wasserglas als wesentlichem Bestandteil nehmen keine Rücksicht darauf, daß die Gemenge von innen heraus und nicht umgekehrt erhärten müssen, da in letzterem Falle eine wasserundurchdringliche Deckschicht entsteht, die verhindert, daß die Feuchtigkeit des Innern austritt, so daß die künstliche Steinmasse in kurzer Zeit zerfällt oder sich zersetzt (z. B. E. P. 2598 u. A. P. 627 008). Das wesentliche Moment bei der Herstellung wasserglashaltiger Kunststeinmassen ist immer die Umsetzung des löslichen Alkalisilicates mit einem Salz zu unlöslichem, z. B. Erdalkalisilicat, nur dann tritt wirkliche Erhärtung der Kunststeinmasse ein, während sie sonst zum Teil wasserlöslich bleibt.

661. Andere Silicatkunststeine (Glas, Gur, Zeolith, Bims, Tuff usw.).

Zur Herstellung der vielfach, z. B. als Straßenpflasterstoff und Auskleidungsmaterial, verwendbaren Glassteine geht man entweder von Flaschen- und Fensterscheibenbruch aus oder stellt aus 5 Tl. Sand, 4 Tl. Kalk und 1 Tl. Alkali ein Glas eigens her, das durch Einlaufen in kaltes Wasser gekörnt wird, worauf man die Körner bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt und unter hydraulischen Pressen formt. **(Tonind.-Ztg. 1908, 29.)**

Eine Kunstsandsteinherstellungsmethode beruht auf der Anwendung eines Gemenges von Fluorsalzen oder Flußsäure mit Glas- oder Steinpulver aus natürlichem oder künstlichem Material in Verbindung mit alkalischen Erden und sonstigem Füllmaterial. Die geformte Masse wird dann noch einige Tage in eine Fluorsalzlösung eingelegt. **(D. R. P. 71 298.)**

Ein Verfahren krystallinischen Glasfluß aus Glasrohsatz zu erzeugen, ist dadurch gekennzeichnet, daß man den völlig geschmolzenen Gemengesatz aus der Schmelztemperatur abläßt ehe die geschmolzenen Gemengeteile Zeit gefunden haben sich ineinander aufzulösen, worauf man den Schmelzfluß formt und in bekannter Weise kühlt oder glüht. Man erhält so z. B. aus 100 Tl. Sand, 40 Tl. Soda und 30 Tl. Kalk eine granitähnliche, krystallinisch steinartige Masse ohne das Produkt einem Glühprozeß unterwerfen zu müssen. **(D. R. P. 287 394.)**

Zur Herstellung von imitiertem Granit und marmorierten künstlichen Steinen verschmilzt man Silicate, die bei hoher Temperatur amorph werden, mit tonhaltigem Sand unter Zusatz feuerfester bzw. umschmelzbarer Stoffe, vermischt diese Schmelze mit einer in der gleichen Weise hergestellten, durch Oxydzusatz gefärbten, zähflüssigeren Schmelze und füllt die Masse in Formen ein. **(D. R. P. 61 264.)**

Als Gebäudefassadenbekleidung, zur Herstellung von Wandplatten, Waschtisch- oder Badezimmerbelagtafeln eignet sich eine marmorähnliche Kunststeinmasse, die man durch Verschmelzen von gemahlenem Porzellanabfall oder Pfeifenton und Glasabfall erhält. An der Schauseite der Mischung werden Schichten aus diesen Abfällen aufgetragen, die beim Brennen zu unterst liegen. **(D. R. P. 315 242.)**

Ein wassersaugender, frost- und hitzebeständiger Kunststein oder Mörtel wird durch Formung und Abbinden eines Gemenges von 85 Tl. reinem Quarzsand, 4 Tl. Quarzpulver, je 2 Tl. Borax und Mineralfarben, 1 Tl. Magnesia und je 0,5 Tl. Alunit und Graphit hergestellt. Kurz vor der Verwendung rührt man das Gemisch mit 3 Tl. Mineralöl unter folgendem Zusatz von 5 Tl. Wasser an. **(D. R. P. 152 835.)**

Zur Herstellung keramischer Massen, Wärme- und Feuerschutzmittel usw., vermischt man nach F. P. 456 459 natürliche Magnesiahydratsilicate mit Aluminiumhydratsilicaten in Gegenwart von Wasser.

Ein kunststeinartiges Isoliermaterial wird ferner nach A. P. 1 049 005 erhalten durch Erhitzen eines unter Druck verschmolzenen Gemenges von Talkum und gelatinösem Magnesiumsilicat auf höhere Temperatur.

Zur Herstellung von Zeolithkunststeinen, die den Kalksandsteinen an Festigkeit überlegen sind, setzt man ein geformtes Gemisch aus Kalkhydrat und vulkanischem Rohstoff, der

viel lösliche, d. h. verbindungsfähige Kieselsäure enthält (Puzzolane oder Traß), wie üblich der Wirkung gespannten Dampfes aus und erzielt so eine völlige Aufschließung des Kalkes. **(D. R. P. 227 248.)**

Zur Herstellung dampfgehärteter, wärmeisolierender Formlinge bereitet man einen dünnflüssigen Brei von Kieselgur und Kalk im Verhältnis 3 : 1, der, wenn überhaupt nur soviel Faserstoffe enthält, daß die Formlinge unter Dampfdruck allein, ohne mechanischen Druck erhärten. Man erhält so nach dem Trocknen Steine, die den Magnesiasteinen an Isolierfähigkeit, Festigkeit und Glühbeständigkeit gleichen und sie an Widerstandsfähigkeit gegen Wasser übertreffen. **(D. R. P. 287 075.)**

Wasserfeste Formstücke erhält man aus nicht zu kleinen Kieselgurkörnern, die man nach dem Brennen oder vor dem Brennen mittels Alkalilauge oder Zusatz ausbrennbarer Klebemittel absondert durch Überziehen mit einem dünnen Hartpechüberzug und folgendes Pressen. **(D. R. P. 323 240.)**

Zur Herstellung von künstlichen Quadersteinen verkittet man grobe Tuffabfälle, schneidet aus den erhaltenen Blöcken Quadern und bewehrt deren Kanten mit Eisen. **(D. R. P. 267 964.)**

Zur Herstellung von Steinen oder Platten aus Bimsbeton (Schwemmstein) mischt man den Bimssand in 1000° heißem Zustande trocken mit Sand und dann naß mit Wasser und Zement bei 80°, worauf man die Masse formt. **(D. R. P. 323 526.)**

Zum Härten von Schwemmsteinen bewirkt man das Abbinden des Bindemittels in den frischen Formlingen durch Einwirkung von Dampf geringer Spannung, und härtet sie dann evtl. nach der schon bei der ersten Behandlung erfolgten festen Bindung mit hochgespanntem Dampfe nach. Die dann getrockneten Schwemmsteine sind direkt transportfähig. **(D. R. P. 321 199.)** Die Bezeichnung Schwemmstein für Bimssand-Kunststeine wurde wohl aus Schwemmsandstein gebildet aus der Auffassung heraus, daß der Bimssand angeschwemmt wird.

Zum Härten der Schwemmsteine behandelt man die an der Luft abgebundenen Formlinge mit Dampfschwaden geringer Spannung oder besser mit hochgespanntem Dampf. **(D. R. P. 332 294.)**

Zur Erzeugung plastischer (Kunststein-, Gefäß-) Massen bindet man feine Pulver mit Kieselsäuresol, dem man Gerbsäure, Gelatine oder andere Fällungsmittel zusetzt bis nahezu der Fällungspunkt erreicht ist, worauf man die Massen in poröse Formen (jedoch nicht Gips) gießt, die man mit das Kolloid fällenden Salzen tränkt, so daß an der Grenzfläche der Gußform leichtere Fällung eintritt. **(D. R. P. 325 307.)**

662. Schlackensteine allgemein. Gußschlackenkörper.

Die Fabrikation der Schlackensteine beschreibt **F. Hood** in **Techn. Rundsch. 1905, 145** und **M. Preindl** in **Tonind.-Ztg. 37, 2060.** Die ersten Schlackenzementsteine stellte **W. Schleußner** im Jahre 1870 her. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 14.)**

Angaben aus der Praxis über die Schlackenverarbeitung zu Baumaterial finden sich in **Chem.-Ztg. 1922, 492.**

Über den Einfluß des Trocknens auf die Festigkeit von Schlackensteinen siehe **H. Burchhartz** bzw. **E. Medmann** in **Tonind.-Ztg. 39, 619** u. **673** bzw. ebd, **S. 636.**

Schlackensteine eignen sich besonders wegen ihrer guten Druckfestigkeit für tragendes Mauerwerk oder auch zu Fachwerksausmauerungen, doch dürfen sie keinesfalls Calciumsulfid enthalten und auch das Vorhandensein von Magnesiumsalzen ist schädlich, da solche Steine dauernd feucht bleiben und dann die Ursache des sog. Mauerfraßes bilden. **(K. Bunte, J. f. Gasbel. 1919, 622.)**

In **J. f. Gasbel. 62, 622** weist **K. Bunte** darauf hin, daß man die zur Herstellung von Schlackensteinen bestimmten Schlacken, die frei von Magnesiumsalzen sein müssen, längere Zeit lagern soll, ehe man sie verarbeitet, um das in ihnen vorhandene Calciumsulfid in Gips zu verwandeln.

Um zu vermeiden, daß die aus Kohlenschlackenzement erzeugten feuerfesten Konstruktionen verwittern und dann rissig werden, läßt man das Rohmaterial unter gelegentlichem Auswaschen einige Zeit an der Luft liegen bis Eisen und Schwefel oxydiert und ausgelaugt sind, und entfernt so den die Verwitterung verursachenden Sulfid- oder Sulfatschwefel. **(G. Borrowman,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 371.)**

Um aus Schlacke einen leichten und porösen Baustein zu gewinnen preßt man in das schmelzflüssige Material Kohlensäure, die sich mit dem Kalk, und Wasserstoff, der sich mit ihrem Schwefel verbindet, ein und bringt die so gewonnenen zellig porösen Schlackenstücke mit dichtschlackigen Formstücken allein oder mit einer Decke aus Zement zur Anwendung. **(D. R. P. 51 342).**

Zur Herstellung von Mauersteinen, Röhren oder Formlingen aus Schlacken härtet man die Steine ohne Kalkzusatz und ohne äußere Wärmezufuhr mit den kohlensäurehaltigen Gasen, die den verbrannten und unverbrannten Hochofengasen entnommen werden. **(D. R. P. 186 161.)**

Zur Herstellung von durch kohlensäurehaltige Gase zu härtenden Schlackenkunststeinen verwendet man als Ausgangsmaterial an der Luft erstarrte und wassergekörnte, demnach gleichmäßig große, ohne Brecharbeit erhaltene Schlackenstücke mit oder ohne Beigabe von Kalk. **(D. R. P. 212 418.)**

Zur Herstellung von Schlackensteinen mischt man Schlackenpulver im Verhältnis von 7 : 1 mit ungelöschtem Kalk, verknetet das Pulvergemenge mit überschüssigem Wasser zu einem Teig, preßt diesen zur Entfernung des Wassers unter sehr starkem Druck in metallene Formen

und behandelt die Formlinge, die die Konsistenz von Kreide haben, während dreier Tage mit Kohlensäure. Durch Umwandlung des Calciumhydrates in Carbonat wird die Masse so hart wie Stein und liefert entsprechend gefärbt und poliert Material für Bauzwecke und besonders für lithographische Steine, die den besten natürlichen Steinen gleichwertig sein sollen. Ersetzt man die Schlacke durch Marmor-, Kalkstein- oder Dolomitpulver so kann man ebenfalls auf dem beschriebenen Wege zu harten Steinen gelangen, die zu 75% und mehr aus Calciumcarbonat bestehen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1697.)**

Das Verfahren der Herstellung von Schlackenzement nach **D. R. P. 221 329 [689]** ist nach dem Zusatzpatent auch zur Erzeugung von Zementsteinen geeignet, wobei man den feuchten Schlackensand mit angelöschtem, grießigem Kalk mischt und die nach der Mischung völlig abgelöschten Kalk enthaltende, noch plastischfeuchte Masse zu Steinen preßt. **(D. R. P. 229 626.)**

Um den Zerfall größerer gegossener Schlackensteine zu verhüten behandelt man den noch heißen Stein mit Asphalt, Teer u. dgl. Die so erhaltenen wasser- und luftundurchlässigen Steine eignen sich bei Anbringen auf einer guten Unterbettung als Wegebaustoff für Automobilstraßen und in Form großer Blöcke auch als Fundamentiermaterial. **(D. R. P. 289 176.)**

Zur Herstellung keramischer majolikaartiger Gebilde kühlt man die aus Schlacke gegossenen Gegenstände bis etwa auf Rotglut in den Formen ab, taucht sie in diesem Zustande der erwiesenermaßen größten Festigkeit in ein kaltes Wasserbad, so daß der Übergang von Rotglut zur gewöhnlichen Temperatur sehr schnell vor sich geht, und erhält Körper, die, ohne zu springen, die Form behalten, eine sehr harte Oberfläche zeigen und mit Zement usw. unter- oder hinterlegt jeder Beanspruchung genügen. **(D. R. P. 281 349.)**

Nach **D. R. P. 280 979** und **Zusatz D. R. P. 281 444, 281 474** kühlt man die in hohlwandigen, wassergekühlten Behältern befindlichen Schlackenformlinge in der Weise nutzbringend weiter ab, daß man Drahtnetze oder Metallstäbe in die breiige Schlacke einführt, wodurch die Wärmeableitung begünstigt und zugleich dem Schlackenblock durch die einwachsenden Metallteile größere Festigkeit verliehen wird. Nach dem weiteren Zusatz isoliert man die flüssige Schlacke durch wärmehemmende Stoffe vor der direkten Berührung mit den Wandungen des Schlackenbehälters und kann so rissefreie Bausteine erhalten. **(D. R. P. 281 444 und 281 474.)**

663. Schlackensteine aus Spezial-(besonders Hochofen-)schlacken.

Lürmann stellte die Schlackensteine dadurch her, daß er die durch Eingießen in Wasser oder auf mechanischem Wege gekörnten Hochofenschlacken mit Ätzkalk oder anderen kaustischen Substanzen oder mit Zement mischte und die Masse in Formen preßte, in denen sie an der Luft erhärteten. **(D. Ind.-Ztg. 1872, Nr. 19.)**

Über die Herstellung von Pflastersteinen und Betonkörpern aus Hochofenschlacke berichtet **A. Knaff** in **Stahl und Eisen 1910, 827.**

Nach **D. R. P. 11 763** erhält man durch Verschmelzen eines Gemenges von 60—80 Tl. Hochofenschlacke, 10—20 Tl. Sodarückständen, 1—20 Tl. Kalk, 1—10 Tl. Braunstein und 1—10 Tl. Diabas eine Masse, die so hart und zäh ist, daß sie sich wie Stahl bearbeiten läßt und ihrer Widerstandsfähigkeit wegen, die sie gegen Wasser und Säuren zeigt, auch zur Herstellung von Gas- und Wasserleitungsröhren verwendbar sein soll.

Nach **A. P. 1 363 045** erhält man einen Baustoff durch Behandlung eines Gemenges von Hochofenschlacke und Zement mit Permanganat und Flußsäure. (!)

Zur Herstellung von Mauersteinen preßt und brennt man die aus 80% Hochofenschlacke und Ton gemischten Formlinge bei einer Temperatur, die nicht bis zur Verklinkerung führt. **(D. R. P. 81 156.)**

Zur Herstellung künstlicher Steine mischt und verarbeitet man Sand oder Hochofenschlacke mit vorher aufgeschlossener Hochofenschlacke. **(D. R. P. 138 312.)** Nach dem Zusatzpatent eignet sich dieses Verfahren mit Anwendung vorher aufgeschlossener Schlacke auch zur Erzeugung von Briketts aus Erzabfällen, mulmigen Eisenerzen usw. Die Formlinge gestatten die Diffusion der Hochofengase bis zum Eintritt der Sinterung. **(D. R. P. 167 109.)** Vgl. **Bd. IV [381]**.

Zur Herstellung abbindefähiger Massen aus Wasserglas und Hochofenschlacke verarbeitet man diese letztere in Form des an der Luft zerfallenen stark kalkhaltigen Produktes, des Hüttenmehles im Verhältnis 1 : 1 oder 2 : 3 mit Wasserglas und beschleunigt bzw. verlangsamt den schon innerhalb 10 Minuten verlaufenden Bindeprozeß durch bekannte Zuschläge wie Kreide, Kalk-, Ziegel-, Hochofenschlackenmehl usw. **(D. R. P. 191 380.)**

Zur Herstellung von Ziegeln vermischt man Hochofenschlacke mit höchstens 20% Ton und soviel Kohlenstaub, daß die Masse sich im eigenen Brand erhält, formt sie und bringt die Formlinge in den Ofen. **(E. P. 163 569.)**

Um auch Hochofenschlacken nutzbar zu machen, die sich für die Schlackenzementfabrikation nicht unmittelbar eignen, granuliert man die trockenen Schlacken zu einer körnigen Klinkermasse, die man nicht fein vermahlt, sondern nur schrotet und angefeuchtet zu Mauersteinen preßt. Man erhält so Mauersteine, die billig sind, nicht getrocknet zu werden brauchen und sich durch große Druck- und Wetterfestigkeit auszeichnen. **(D. R. P. 225 808.)**

Bei Herstellung von Gußstücken aus Hochofenschlacke gibt man der flüssigen Sehlacke vor oder nach dem Eingießen in die Form einen Zusatz von Asphalt und erhält so zähe, wetterbeständige, sehr feste Massen. **(D. R. P. 275 497.)**

Bei der Erzeugung von Leichtsteinen aus Hochofenschlacke werden die beim Granulieren der Schlacke durch Absiebung erhaltenen lockeren und voluminösen Schlackenteilchen mit einem dünnflüssigen Zementmörtel überzogen, bis zu seiner Erhärtung einige Tage liegen gelassen, worauf man dieses Material mit geeigneten Bindemitteln in Formen preßt. **(D. R. P. 261 680.)** Nach dem Zusatzpatent verarbeitet man statt der Hochofen- andere Schlacken, z. B. aus Generator- oder Kupolöfen oder solche, die bei der Gewinnung von Blei oder Kupfer abfallen, in derselben Art zu Klümpchen, die man mit einer Hülle von dünnflüssigem Mörtel überzieht, worauf dieses, mit erhärteter Hülle überzogene, körnige Zwischenprodukt mit einem Bindemittel zu Steinen geformt wird. **(D. R. P. 282 907.)**

Das Verfahren des **D. R. P. 252 702 [638]** des Zerkleinerns von Hochofenschlacken läßt sich nach Zusatzpatenten auch auf andere Schlackenarten (Blei, Kupfer, Generator, Kupolofen) anwenden und zur Erzeugung poröser Leichtsteine verwerten. **(D. R. P. 272 915, 287 278 und 287 277.)**

Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Bleischlacken, die häufig spezifisch schwerere Bestandteile (Speise, Bleistein usw.) enthalten, in besonderen Formen, die sich gleichmäßig durchwärmen und ein reines Gußstück liefern sind in **D. R. P. 282 600** beschrieben.

In **Stahl und Eisen 40, 326** bringt **A. Guttmann** in Ergänzung des Berichtes von **Elwitz (ebd. 33, 1684)** eine zusammenfassende Darstellung der Herstellung der Thermosit- (Hochofenschwemm-)steine nach **D. R. P. 290 386 [638]** und ihrer Eigenschaften. Außer zu Woll- und Lochsteinen eignet sich das billige, spezifisch leichte, feuersichere, poröse Material zu allen Baugliedern, wie Dielen, Wänden, Dachplatten, Deckenfüllungen, auf deren leichtes Eigengewicht besonderer Wert gelegt wird. **(Stahl und Eisen 33, 1684.)**

Zur Erzeugung rissefreier, poröser, spezifisch leichter Müllschlackensteine brennt man Müll für sich oder mit wenig Brennstoff bis zur Erzielung backender Schlacken und stürzt die Stücken noch glühend in Schachtöfen, wo sie unter Zusatz von Koks und Flußmitteln geschmolzen und in Wasser granuliert werden. Man erhält aus 50 Tl. dieser gekörnten Schlacke und 50 Tl. Schlackenmehl, evtl. unter Kalkzusatz, Steine, die eine Druckfestigkeit von 300 Atm. pro qcm zeigen. **(D. R. P. 212 378.)**

Bei Herstellung von Schlackenbeton aus 3 Tl. Müllschlacke oder Flugasche und 1 Tl. Kalk oder aus Müllschlacke mit 6% Ätzkalk muß man die Anwendung schwefelhaltiger Kiese und Sande bei der eigentlichen Betonbereitung vermeiden, da das Eisenoxydul der Schlacke mit dem Schwefel Eisensulfid bildet, das zum Sulfat oxydiert, aus dem Zement ausgelaugt wird, wodurch das feste Gefüge des Betons Lockerung erfährt. Weitere Angaben über die Verwendung besonderer Schlackenmehle und die aus ihnen hergestellten Zemente bringt **P. Rohland** in **Prometheus 26, 712.**

664. Magnesiazementkunststeine. Behandlung. Mechanische Verfahren. Werkstücke.

Trotz der scheinbar so einfachen Vorschriften zur Erzeugung der Kunststeine aus Magnesia ist es nicht einfach, diese Produkte so herzustellen, daß eine wirklich verwendbare, völlig abgebundene Masse entsteht. In den meisten Fällen trägt die geringe Konzentration der Chlormagnesiumlösung die Schuld an dem mangelhaften Abbinden, ebenso wie auch der Zustand des Magnesits, der stets frisch gebrannt werden muß. Man soll nach **Th. Knösel, Techn. Rundsch. 1907, 690** gute Steine erhalten, wenn man den Magnesit bei nicht zu hoher Temperatur brennt, ihn dann mahlt und so viel Sand zusetzt, daß die Mischung ungefähr 10% Magnesia enthält; dieses Gemenge wird dann mit der nötigen Menge 20—30 gräd. Chlormagnesiumlösung vermischt und in Formen gepreßt, worauf man nach etwa 8 Tagen gebrauchsfertige Steine erhält. Der Zusatz von Sand in der richtigen Korngröße ist bei der Herstellung dieser Kunststeine ebenfalls von großer Bedeutung.

Der zur Herstellung von Magnesiazement für Fußböden und Werkstücke besonders geeignete eisenhaltige österreichische Magnesit läßt sich durch das Produkt ersetzen, das man durch Mischen und Brennen eisenfreien Magnesits mit 2,25% Eisenoxyd erhält. **(W. C. Phalen, Zentralbl. 1920, II, 74.)** Vgl. **[554].**

Wenn sich die sonst durch sehr gute Eigenschaften, namentlich große Härte ausgezeichneten Steinholzmassen aus gebrannter Magnesia, Chlormagnesiumlösung und Füllmitteln bisher nicht in dem gewünschten Maße einführen konnten, so liegt die Ursache vor allem in dem lästigen Treiben dieser Kunstmassen, das seine Ursache in der Hygroskopizität des sorelzementartigen Gemisches hat. Aus diesem Grunde lassen sich Steinholzmassen auch nicht gut lackieren, da das in dem Gemenge stets vorhandene überschüssige Chlormagnesium als wasseranziehendes Salz die Lackschicht abstößt. Vgl. [641].

Über die ungünstige Einwirkung der sauren Bestandteile der Steinholzmassen auf den Unterbeton s. **Nitzsche, Zement 1919, 615.** Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 32.**

Gegenstände aus Sorelzement werden, um ihr sog. Schwitzen zu verhüten, also zur Beseitigung des eingeschlossenen Magnesiumchlorides, nach Behandlung mit Kohlensäure in Wasser oder direkt in Wasser gelegt, durch das man Kohlensäure leitet. **(D. R. P. 62 085.)**

Zur Härtung von Magnesiazementabgüssen setzt man sie noch feucht in der Form und auch nach Herausnahme aus der Form ebenfalls in feuchtem Zustande bis zur Erreichung des nötigen Härtegrades der Einwirkung von Kohlensäure aus. **(D. R. P. 31 698.)**

Um Gegenstände aus Magnesiazement (Platten oder Ziegel) wetterbeständig zu machen, bestreicht man sie mit Magnesiumcarbonat oder, was dasselbe ist, behandelt sie mit Magnesiumbicarbonat und Kohlensäure oder bestreicht sie mit Tonerdesulfat oder Wasserglas oder überhaupt mit Stoffen, die mit der Magnesia unlösliche Verbindungen geben. **(D. R. P. 64 540.)**

Nach D. R. P. 245 165 behandelt man Gegenstände aus Sorelzement, um den Zement am Ausblühen zu verhindern, mit einer Lösung von frisch gefälltem Bleichromat in Alkalilauge, unter Zusatz von Alkohol, der ein leichteres Durchtränken und rascheres Austrocknen der Gegenstände bewirkt. Beim Tränken der Gegenstände erfolgt Umsetzung im Sinne der Gleichung



$$MgCl_2 + PbCrO_4 = MgCrO_4 + PbCl_2 ,$$

wobei gleichzeitig das Alkali günstig mitwirkt. Die so bereiteten Zementflächen können tapeziert werden und eignen sich für alle Arten von Anstrichen, die vollkommen wischfest haften oder zur Bereitung von Putzmassen.

Um zu verhindern, daß sich Steinholzplatten während der Abbindezeit verziehen, hält man die mit den Schauflächen aufeinandergelegten Platten bis zur Abbindung durch erhärtungsfähige Massen, Drähte oder Nägel, die in umlaufenden Randnuten der Platten eingelassen sind, zusammen. **(D. R. P. 238 328.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von gegen Geruch, Feuchtigkeit, Wärme oder Schall isolierten Räumen, Behältern, Möbeln u. dgl. aus Steinholzmasse mit Hilfe eines eingeformten eisernen Stützgerippes, das nach Rabitzmanier mit einer dünnen, abbindenden Schicht beworfen, mit Zementmilch überzogen und nach der Trocknung außen und innen mit Steinholzmasse verkleidet wird, ist in **D. R. P. 275 075** beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung von Platten aus Kunststeinmasse durch Gießen, Abstreichen und Abziehen ist dadurch gekennzeichnet, daß auf die abgestrichene Seite einer Lage Kunststeinmasse Magnesitbrühe und darauf eine starre Platte aufgebracht wird, worauf man die entgegengesetzte Seite der Kunststeineinlage bis auf eine genügend dichte Schicht abzieht. Besonders marmorierte Platten, die man auf diese Weise darstellt, besitzen ein durchaus dichtes Gefüge, verziehen sich nicht und haften mit jedem Mörtel an der Zement- oder Ziegelrückenfläche. Nach dem Zus.-Pat. bringt man auf die abgestrichene, noch weiche Steinholzschicht einen Brei aus Zement auf und läßt ihn zusammen mit der Steinholzschicht erhärten. **(D. R. P. 273 521 und 274 524.)**

In Farbe und Lack 1912, 226 berichtet E. Donath über Farben, die sich besonders für Anstriche auf Steinholz eignen d. h. durch die alkalische Reaktion des Steinholzes nicht verändert werden. Man verwendet daher gebrannntes Oxydrot, das 70—80% Eisenoxyd enthält oder Ockerfarben, die nicht wie viele Ockersorten bis zu 40%, sondern höchstens 5% kohlensauren Kalk enthalten. Für schwarze und graue Nuancen kommt in erster Linie Manganschwarz in Betracht oder wenn die Gefahr der Oxydation nicht vorliegt, Eisenoxyduloxyd, während man Teerfarblacke nur auf Grund genauer Vorversuche verwenden darf. Stets ist es zu vermeiden, den Farbstoffen Gips in größerer Menge zuzusetzen, da dieser im Steinholz Treiberscheinungen hervorruft.

Zur Herstellung von farbigen Zierplatten aus Magnesia-Chlormagnesiumzement erzeugt man die Platte auf einer Glastafel im aufgesetzten Gießrahmen, läßt abbinden, bringt das Stück, Sandrahmen und Glastafel in ein Wasserbad, bestreicht sodann die Zierflächen der Zementplatte mit einer Metallsalzlösung und überzieht weiter die Vertiefungen des evtl. vorhandenen Reliefs mit einer Grundfarbe, die mit Chromleimlösung versetzt ist. Durch Trocknen der Platte im Tageslicht wird der Chromleim wasserunlöslich. Nach 24stündigem Trocknen bestreicht man die Zierfläche zur Bildung einer wasserunlöslichen Magnesiaseife mit Seifenlösung, wäscht diese rasch wieder ab und entfernt den vor dem völligen Trocknen gebildeten weißen Beschlag von der Zierfläche durch eine Paste, die aus 2 Tl. Paraffin, 1 Tl. Stearin, 1 Tl. Bienenwachs, 2 Tl. Terpentin und 1 Tl. Erdöl im Wasserbad bereitet wird. Durch die Wässerung des Gußstückes entfernt man das überschüssige Chlormagnesium, wodurch die Platte dauerhaft wird und sich nicht wirft. **(D. R. P. 294 069.)**

Ein Verfahren zur Herstellung mosaikartiger Kunststeine aus Steinholzmasse zu granit- und terrazzoartigen Fußbodenverkleidungen und Verputz ist ferner in **D. R. P. 172 436** beschrieben.

Über Herstellung von Malztonnenböden mit Magnesiazement, siehe **Industrieblätter 1872 Nr. 35.**

Über die Herstellung von Särgen aus Steinholzmasse siehe **H. Stadlinger, Kunststoffe 6, 29.**

665. Magnesiazementkunststeine. Herstellungsvorschriften, anorganische Zusätze.

Die Verwendung von Magnesiazement, also z. B. eines Gemenges von gebranntem Magnesit, Salzsäure, Farbstoffen und füllenden Mineralien zu sehr harten, wetterbeständigen Schleifsteinen, Bauornamenten, Bildsäulen usw. ist in **D. R. P. 5270** beschrieben.

Über Herstellung künstlicher, nicht ausblühender Steinmassen aus Chlormagnesiumlauge, gebranntem Magnesit und Füllmitteln siehe **D. R. P. 58 823.**

Eine künstliche, nicht ausblühende Steinmasse erhält man ferner aus roher Magnesiumchloridlauge durch Ausfällung der verunreinigenden Metalle mittels kieselsaurer oder kohlensaurer Alkalien und folgendes Vermischen der nur noch Alkalichloride enthaltenden Magnesiumchloridlauge mit gebranntem Magnesit unter evtl. Zusatz von Schwerspat, Feldspat und ähnlichen Mineralien. **(D. R. P. 58 823.)**

Künstliche Steine erhält man auch durch Einrühren von gebranntem Magnesit ev. unter Zusatz von Marmormehl, Sand, Erdfarben und Füllstoffen in eine Flüssigkeit, die aus 64 Tl. gesättigter Chlormagnesiumlösung, 33 Tl. gesättigter Chlorcalciumlösung, 1 Tl. Chlorwasser und 2 Tl. Salzsäure besteht. Die hartgewordene Masse wird in einem Bade von gleichen Teilen der gesättigten Chlormagnesium- oder Chlorcalciumlösung weiterbehandelt, worauf man trocknet, mit Paraffin imprägniert und kräftig abreibt. (D. R. P. 65 407, vgl. D. R. P. 88 859.)

Die Herstellung von Kunststeinmassen durch Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Magnesia, Neutralisieren des Salzsäureüberschusses durch weiteren Magnesiazusatz, Füllen mit Asbestpulver usw. ist in **D. R. P. 151 252** beschrieben.

Bei Herstellung frostbeständiger Steine und Mörtel aus gebranntem Magnesit und Magnesiumchloridlösung neben Füllstoffen und amorpher Kieselsäure setzt man den erhärteten Formlingen zwecks Umwandlung des vorhandenen basischen Magnesiumchlorides in kieselsaure Magnesia eine heiße Wasserglaslösung zu. **(D. R. P. 111 680.)**

Die Erzeugung von Platten aus einem Gemenge von 25 kg Magnesit, 52 kg Asbestpulver und 25 kg 50gräd. Chlormagnesiumlauge auf der Papier- oder Pappenmaschine ist beschrieben in D. R. P. 162 320.

Eine Masse zum Gießen von Platten besteht nach **D. R. P. 171 673** aus Magnesia, Kreide, gemahlenen Mineralien, Chlormagnesium und Ammoniak. Die ohne Ammoniakzusatz hergestellten Massen setzen unter Abscheidung des überschüssigen Magnesiumchlorids als klare Flüssigkeit die schweren Mineralien und die Magnesia nach dem Aufgießen ab, was durch den Ammoniakzusatz vermieden wird.

Nach D. R. P. 80 262 werden wetterbeständige Steine (und Anstriche) erhalten durch Vermengen einer etwa 30gräd. Magnesiumchloridlösung mit soviel Bleiacetat bis alles Magnesiumchlorid zersetzt ist. Zur Bildung von Bleihydrat und zur Härtung der Steinkomposition fügt man ferner gebrannten Magnesit und zur Abhaltung der Feuchtigkeit Bitumen zu, das man mit Alkali verrieben hat.

Nach **D. R. P. 178 013** setzt man dem Magnesiazement essigsaures Blei zu, um durch **Bildung von unlöslichem Bleichlorid und Magnesiumacetat (aus Chlormagnesium und Bleiacetat) Bleihydroxyd zu erzeugen, das härtend auf die Zementoberfläche einwirkt. Besser ist es nach D. R. P. 245 165 an Stelle des Bleiacetats eine Lösung von Bleichromat in alkoholischer Kalilauge zu verwenden, da der Zusatz des essigsauren Bleis ungünstige Nebenerscheinungen hervorruft. Im allgemeinen empfiehlt es sich jedoch bei der Herstellung dieser Chlormagnesium-Kunststeine oder -steinhölzer einen Überschuß des Chlormagnesiums überhaupt zu vermeiden, wodurch Ausblühungen, das Werfen der Masse infolge von Carbonatbildung u. dgl. am sichersten vermieden werden. Wäscht man dann die mit Magnesiazement hergestellten Fußbodenbeläge und Wandverkleidungen mit Wasser, überstreicht mit Wasserglas und nach dem Trocknen mit öl- oder wachshaltigen Schutzmassen, so braucht die Masse während der Herstellung keinen weiteren Zusatz zu erhalten.**

Oder man gießt eine Lösung von 10 Tl. frisch gefällten Aluminiumhydroxyd, 2 Tl. frisch gefälltem Bleihydroxyd und 13 Tl. Kalilauge (1 Tl. Ätzkali und 2 Tl. Wasser) in 100 Tl. 30grädiger Wasserglaslösung und teigt dieses Gemenge in der Menge von 10—12 Tl. mit 10 Tl. Magnesiumchlorid und 30 Tl. gebranntem Magnesit an. Die nach dem Abbinden steinartige, sehr harte, von Kohlensäure kaum angreifbare Masse neigt nicht zu Salzausblühungen und läßt sich zu raumbeständigen, auch nach langem Lagern nicht hygroskopisch werdenden Körpern verarbeiten. **(D. R. P. 267 031.)**

Wetterbeständige Kunststeinmassen erhält man nach F. P. 453 388 aus einem pulverigen Gemenge von 2% Bleicarbonat, 87% Magnesiumcarbonat, 1% calcinierter Tonerde, 9% Feldspat und 1% Ätznatron und aus einer Flüssigkeit, die in 90 l 25gräd. Salzsäure 15 l 22gräd. Chlormagnesiumlauge, $1^1/_2$ l 12 gräd. Zinksulfat- oder Bleiacetatlösung und 500 g wasserfreien Alaun enthält. Die Masse wird mit Sand, Holzmehl u. dgl. gefüllt und gegossen.

Nach **D. R. P. 263 400** erhält man ein nicht hygroskopisches Isoliermaterial durch Pressen eines Gemenges von Magnesiumoxyd, Magnesiumchlorid, Faserstoffen und Glimmer unter einem Druck von 3—400 Atm. Die Masse soll sich innerhalb der ersten 5 Stunden, also ehe sie völlig abgebunden ist, nicht über Zimmertemperatur erwärmen. Vgl. **F. P. 453 464.**

Zur Herstellung einer raumbeständigen Kunststeinmasse wird unvollständig gebrannter Dolomit, in dem allein die Magnesia von Kohlensäure befreit ist, zusammen mit Chlormagnesium oder Wasserglas verarbeitet. Sollte sich infolge schärferer Glut auch schon ein Teil des Calciumcarbonates zersetzt haben, so unterwirft man den gebrannten Dolomit zunächst einer Vorlöschung mit Wasser. **(D. R. P. 268 369.)**

Wasserdichte Steinholz- und Kunststeinmassen werden nach **Ö. P. Anm. 2737/10** aus gebranntem Magnesit, der durch Dolomit, Kalk oder Gips ersetzt sein kann und Alaun oder reinem Aluminiumsulfat, hergestellt. Nach **Zusatz Anm. 437/11** kann die Aluminiumverbindung ganz oder z. T. durch calciniertes Natriumsulfat ersetzt werden, ebenso kann man die Masse zur Erhöhung der Raumbeständigkeit mit Estrichgips füllen.

Nach **D. R. P. 229 766** wird eine weißglänzende gießbare Kunststeinmasse aus Magnesiumhydroxyd hergestellt. Zu dem Zweck fällt man eine Bittersalzlösung mit glaubersalzhaltigem Schwefelnatrium, kocht und wäscht den Niederschlag, der Natriumsulfat und Magnesiumsulfat enthält, und immer gelatinöser wird, je länger er in feuchtem Zustande verbleibt, mit Wasser aus; dann verrührt man ihn mit scharf gebrannter, gesinterter Magnesia, Magnesiumcarbonat, Sand und Füllstoffen und formt. Im Gegensatz zu den bei niederer Temperatur gebrannten, ebenfalls plastischen Massen aus kaustischer Magnesia, die schwer verformbar sind, so daß man große Hohlgefäße, die im fertigen Zustande reißen würden, überhaupt nicht herstellen kann, erhält man hier eine sehr bildsame, schnell erhärtende, wasserbeständige, gießbare Kunststeinmasse, die auch die aus hochgebrannter gesinterter Magnesia hergestellten Produkte an Haltbarkeit übertrifft.

Zur Herstellung von Oxychloridzement verarbeitet man zugleich mit den Füllstoffen unter evtl. Zusatz von Magnesiumsulfat, Chlorstrontium, das weniger zerfließlich ist als Calcium- und Magnesiumchlorid und gegenüber dem allerdings noch weniger zerfließlichen Bariumchlorid den Vorteil der Ungiftigkeit hat, was besonders bei staubenden Fußböden, die aus dem Sorelzement angefertigt werden, in Betracht kommt. **(D. R. P. 285 369.)**

Aus Magnesia und dem Nitrat des Magnesiums erhält man Steinholzplatten, die zu geringer Ausdehnung neigen. Es ist auch möglich mit Verwendung dieses Salzes Trockenmischungen herzustellen, die erst an Ort und Stelle mit Wasser angerührt und so verarbeitet werden, wodurch man an Transportkosten spart und stets gleichmäßige Mischungen erzeugen kann. **(D. R. P. 293 283.)**

Zur Herstellung von Kacheln, Füllungen, Gesimsen, Steinuhrkörpern und anderen sonst aus Marmorstuck erzeugten Gegenständen verwendet man nach **Marbroïne** eine nach dem Trocknen einen sehr harten Körper ergebende Mischung von Magnesiumoxyd, Sandsteinmehl, Kies und Magnesiumchlorid. **(Zentralbl. 1920, II, 237.)**

In Techn. Rundsch. 1907, 358 findet sich eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung von fugenlosen Bodenbelagmassen aus Sorelzement, also aus einer innigen Mischung z. B. von 2,8 kg Sand (oder Sägespänen, Korkschrot, Asche, Asbestpulver, Holzmehl), 1,2 kg gebranntem Magnesit und 1,625 kg einer 34 gräd. Chlormagnesiumlauge; ebenso sind an derselben Stelle kurze Angaben über die Verwendung des Chlormagnesiums in der Kälte-, Textil- und Appreturmittelindustrie gemacht.

666. Magnesiazementkunststeine mit organischen Zusätzen (s. a. Kunstholz).

Über Theorie und Praxis der Steinholz-Bodenbelagsmassen siehe **A. Stettbacher, Schweiz. Chem.-Ztg. 1921, 113.**

Zur Herstellung eines abdrehbaren polierfähigen Kunststeines vermischt man Sorelzement mit einer Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak unter evtl. Zusatz von Casein, Leim, Gummi o. dgl. **(D. R. P. 61 239.)**

Zur Herstellung künstlicher, steinartiger Massen verwendet man nach **D. R. P. 174 123** gefällte und geglühte Magnesia und eine Flüssigkeit, die aus 3 Vol.-Tl. Magnesiumchlorid und 1 Vol.-Tl. Alkohol besteht, der ein Harz gelöst enthält und dem man Cellulosebrei beigemengt hat.

Nach **E. P. 22 415/09** erhält man einen Kunststein durch Behandlung von Holzwolle mit Lösungen von Magnesiumoxyd und Magnesium- oder Zinkchlorid. Man preßt die Masse in Formen und überzieht mit Zement.

Kunststeinplatten können auch aus Füllstoffen und dem Fangstoff der Papier- oder Asbestpapierfabrikation mit Oxychloridzement erzeugt werden, dessen Wassergehalt entsprechend dem des Fangstoffes eingestellt ist. Der Fangstoff dient nicht als Füllstoff, sondern er verändert den Zement derartig, daß dieser mehr Füllstoffe aufzunehmen vermag als sonst. Es erklärt sich dies durch den im Fangstoff enthaltenen eigenartigen, geschmeidigen Bindekörper, der während des Kochprozesses entsteht. **(D. R. P. 281 588.)**

Nach einer Mitteilung von **Woy, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1912, 84** muß zur Herstellung der mit organischen Stoffen gefüllten Kunststeine im richtigen Verhältnis von Chlormagnesium zu Magnesiumoxydhydrat (2 : 2,12) stets feines Laubholz-Sägemehl und Korkmehl verwendet werden und nicht, wie es häufig geschieht, grobes Nadelholzmehl, da letzteres einen bedeutend geringeren Raum ausfüllt, was für die Trocknung der Masse sehr in Betracht kommt.

Verfahren und Vorrichtung zur schnellen Herstellung von Bauelementen aus Magnesia, Magnesiachlorid und Sägemehl durch Einpressen in erhitzte Formen, sind in **D. R. P. 330 532** beschrieben.

Zur Herstellung künstlicher Steine verknetet man nach **D. R. P. 70 796** gepulverte, gebrannte Magnesia mit einer Lösung von Chlormagnesium, Ätzbaryt, Bleizucker und Ätznatron oder mit einer Mischung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesialösung und setzt zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit Fasergips und Dextrin zu. Das Rissigwerden der Güsse kann vermieden werden, wenn man sie mit in Kochsalzlösung getränkten Tüchern umhüllt und langsam trocknen läßt.

Nach einer anderen Vorschrift **(D. R. P. 260 322)** suspendiert man zur Herstellung von Steinholz Asbest und Talkum in der Chlormagnesiumlösung, emulgiert in dieser Masse ev. Öle oder Fette und setzt ihr dann erst die Füll- und Farbstoffe und zuletzt den gebrannten Magnesit zu. Die so erhaltenen Steinholzmassen zeichnen sich durch besondere Zähigkeit aus.

Eine andere Kunststeinmasse besteht aus Sorelzement und gemahlenen Linoleumabfällen mit oder ohne Zusatz weiterer Füllstoffe wie Asche, Schwerspat, Sägemehl und Asbest. **(D. R. P. 199 280.)**

Zur Herstellung einer emailartigen Masse, die ohne gebrannt zu werden temperaturwechsel- und feuchtigkeitsbeständig ist und hart wie gebranntes, undurchsichtiges Email auftrocknet, formt oder gießt man kalt ein Gemenge von 3 Tl. geglühtem Magnesiumoxyd (spez. Gewicht 3,00) mit 4 Tl. einer bei 15°, 410 g Substanz im Liter enthaltenden, also kalt gesättigten wässerigen Magnesiumchloridlösung und 1 Tl. einer 25proz. alkoholischen Harzlösung.

Zur Verwertung der bei der Darstellung von Kohlensäure aus Magnesit erhaltenen Magnesia mischt man 60 Tl. des Materiales mit dem gleichen Gewicht Quarzmehl, dem dreifachen Gewicht Sand und 54 Tl. einer Oxalatlösung, die man erhält, wenn man 25 Tl. Oxalsäure in einer mit Ammoniak neutralisierten, auf 640 Tl. verdünnten Lösung von 25 Tl. Oxalsäure in 75 Tl. Wasser löst. Die Steine zeigen nach dem Erstarren auf Glasflächen feine Glätte; rauhe Oberflächen und besonders harte Steine erhält man, wenn man statt jener Oxalatlösung eine Flüssigkeit verwendet, die man durch Verdünnen einer mit Aluminiumhydrat gesättigten Lösung von 25 Tl. Oxalsäure in 150 Tl. Wasser auf 910 Tl. erhält. **(H. Endemann,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 286.)**

Zur Verwertung der Abfälle von Steinholzmassen erhitzt man sie unter Luftzufuhr und gleichzeitigem Einleiten von Dampf bis zum Ausbrennen der organischen Bestandteile und gewinnt so die sich verflüchtigende Salzsäure und das zurückbleibende Magnesiumoxyd. Das so aus den verschiedenen Fabrikationsabfällen und schadhaft gewordenen bereits verlegten Massen (Xylith, Papyrolith, Torgament, Doloment, Pyrofugont, Steinholz) rückgewonnenes Material läßt sich dann direkt wieder zur Fabrikation der ursprünglichen Masse verwenden. **(D. R. P. 247 896.)**

667. Kunststein aus Bauxit, Gesteinstrümmern, Müll, Bauschutt.

Kunststeine, die durch Pressung und Dampfdruck gehärtet werden, erhält man nach **D. R. P. 327 906** aus 9 Tl. rotem Bauxit und 1 Tl. Fettkalk oder 8 Tl. Aluminiumfabrikationsrückstand, 1 Tl. Quarzsand und 1 Tl. Fettkalk.

Zur Herstellung künstlicher Steine vermischt man nach H. Highton, D. Ind.-Ztg. 1870, 288 4 Tl. Granitabfall, 1 Tl. Portlandzement und Wasser zu einem Brei, gießt in Formen, läßt vier Tage erhärten und behandelt etwa 2 Tage lang in einer Lösung von Natronwasserglas.

Über die Fabrikation künstlicher Granite aus Granitabfall, den man auf 700° erhitzt, um die Stücke zum Zerfallen zu bringen, mit Glas-, Lava-, Schlackenpulver, Ton usw., siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1467.** Aus der mit wenig Wasser zu einer homogenen, dickbreiartig angerührten, in beliebige Formen gepreßten Masse erhält man durch Fritten bei Glühhitze ein vollwertiges Pflasterungsmaterial. Große Stücke formt man hohl und füllt sie nach dem Brennen mit Geschiebe oder Mörtel aus. Ein Zusammenbacken der Steine usw. im Ofen findet nicht statt.

Gebrannte Kunststeine aus Natursteinabfall können durch phosphorsaurer Tonerde und Soda evtl. auch mit gallertartiger gefällter Tonerde gebunden werden. Die erhaltenen krystallinischen und nicht glasigen Kunststeine sollen den Natursteinen gleichwertig sein und sich wie diese zu Pflastersteinen oder Werksteinen verarbeiten lassen. **(D. R. P. 271 416.)**

Bei der Herstellung von Kunststeinen aus Porphyr-, Granit- oder Basaltsteinabfällen mit tonigem und quarzreichem Material oder einem leicht schmelzenden Flußmittel, soll beachtet werden, daß zwischen der Klinkerungs- und der Erweichungstemperatur eine Differenz von mindestens 2 SK erhalten bleiben muß. **(H. Cornelius in Tonind.-Ztg. 40, 383.)**

Zur Herstellung einer für Eisenklinker, Fußbodenplatten oder Straßenpflaster verwendbaren Steinmasse vereinigt man gemahlenen Syenitschotter mit einem getrockneten und gemahlenen Gemenge aus syenithaltigem Ton, formt das Gemisch unter geringem Wasserzusatz und brennt es. Die Steinmasse ist sehr bruch- und druckfest und zeichnet sich durch ihre geringe Wasseraufnahmefähigkeit aus. **(D. R. P. 292 645.)**

Bei der Herstellung von Kunststeinen durch Brennen eines wenig feucht schwach gepreßten Gemenges aus fein- und grobgekörntem Porphyr oder ähnlichem vulkanischen Gestein, macht man die Größe der groben Körner dadurch von der Größe des Formlings abhängig, daß man größere Körner zu größeren und kleinere zu kleineren Formlingen verarbeitet. Durch geeignete Zuschläge verleiht man den Steinen höhere oder niedere Sinterungstemperatur und mit ihr bestimmte chemische Eigenschaften bzw. bei niederer Sinterungstemperatur, bei der also die Körner nicht schmelzen, scharf ausgeprägte Formen. **(D. R. P. 296 887.)**

Nach E. P. 8899/12 mischt man zur Herstellung einer Kunststeinmasse 80% einer besonderen Steinart (Perrie le Vaudoné), 2% Eisensilicat, 15% Portlandzement, 1% Alaun und 2% weiße Schellacklösung mit der entsprechenden Wassermenge.

Vgl. **A. P. 956 870:** Wasserfestes Kunststein- und Isoliermaterial aus Seifenstein, Ton und geschmolzenem Kryolith.

Zur Herstellung künstlicher Steinmassen verwendet man nach D. R. P. 188 499 ein Gemenge von natürlichem oder künstlichem Korund oder geschmolzenem Aluminiumoxyd mit Zement, Kalk, Gips u. dgl. als Bindemittel und brennt die Massen. Die Massen sind im Gegensatz zu solchen die aus Korund und tonigen Bindemitteln erzeugt werden, auch leicht gießbar, nach dem Brennen porös und nicht nur säure-, sondern auch alkalibeständig.

Zur Verwertung des bei der Verarbeitung von Gestein oder Schlacke abfallenden Staubes bindet man diese Materialien organischer oder unorganischer Natur unter Zusatz von Bindemitteln, auch Farben, zu Körnern, Stückchen oder Klümpchen beliebiger Gestalt und Größe, die man dann erst mit oder ohne Verwendung von Bindemitteln weiter zu größeren Körpern, Baumaterialien u. dgl. verarbeitet, wobei evtl. vorhandene Hohl- oder Lufträume der Formstücke nachträglich mit anderen Massen oder Mischungen ausgefüllt werden können. **(D. R. P. 294 049.)** Nach dem Zusatzpatent werden die Formlinge auf schwingenden Flächen, die angerauht und eben sind, hergestellt. Man verwendet sie überdies nach einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung einer evtl. auch nachträglich aufzubringenden Schicht auf die mit Hohlräumen nach Art der Leichtsteine versehenen Körper. **(D. R. P. 294 984.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent umkleidet man gröbere und größere Stückchen, um Formlinge in möglichst rundlicher Form ohne scharfe Ecken und Kanten zu erhalten, mit einer Mischung sehr feiner Materialien unter Zuhilfenahme trockener, feuchter oder flüssiger Zusätze als Bindemittel und behandelt evtl. mit heißer Luft, um die Formlinge für die nachträgliche Verarbeitung zu härten. **(D. R. P. 298 142.)**

Über die Herstellung von Kunststeinen aus dem Pulver vulkanischer Gesteine (Lava, Traß oder Tuffstein) mit fettem Ton siehe D. R. P. 64 361.

Die Verwendung des Bauschuttes zur Herstellung künstlicher Steine wurde **W. Kirrage** schon im Jahre 1866 in England patentiert. Er mischte das kieselsäurehaltige Material mit etwa 10% Zement und formte sie nach Zusatz von Eisenvitriollösung.

Zur Verwendung von Abbruchschutt und Aushub vermengt man das zerkleinerte, genügend freie Kieselsäure enthaltende oder mit ihr anzureichernde Material, mit einem dem Gehalt an freier Kieselsäure entsprechenden Zuschlag von Ätzkalk, sowie einem geringen Zusatz eines schnell erhärtenden Bindemittels (Tripolith) unter Wasser- und Dampfzufuhr, wobei in der für Kalksandsteine bekannten Weise unter Dampfdruck gearbeitet wird, mahlt dann die schon recht festen und transportfähigen Formlinge noch einmal und härtet sie nach der abermaligen Formung mit Dampf. Die sehr viel kieselsauren Kalk enthaltenden Bausteine zeichnen sich durch Härte, Druckfestigkeit und Wetterbeständigkeit aus. **(D. R. P. 276 110.)**

Bei der Verarbeitung von Bauschutt gewinnt man durch mechanische Sortierung und Aufbereitung in einer rotierenden Trommel, in der die Zerkleinerung der Mörtelstücke lediglich durch die in der Masse vorhandenen größeren Steine bewirkt wird, den Sand und kohlensauren Kalk, die man für sich verwendet, während die größeren Steine zwecks weiterer Verwertung zerkleinert werden können. **(D. R. P. 294 924.)**

Zur Herstellung von Kunststeinerzeugnissen bringt man Hausmüll durch Brikettierung mit Moosbrei, Wasserglas und Braunstein, folgendes Trocknen und Mahlen auf ein möglichst einheitliches Korn, so daß ebenso die feinsten Aschenbestandteile als auch die im Müll vorhandenen Schlacken, Glasstücke, Scherben und Steine, ein einheitliches Produkt ergeben, das dann mit einem Gemisch von Stearinpech, Schwefel und anorganischen Zuschlägen zu Steinen und Platten gepreßt wird. **(D. R. P. 274 525.)**

Zur Herstellung von Pflastersteinen verarbeitet man Zement zusammen mit blasigem Ziegelbruch, der aus gewissen kalkhaltigen, leicht schmelzenden Tonen bereitet, die meisten natürlichen Gesteine an Festigkeit und Härte übertrifft, auch zähe genug ist und sich durch geringe Abnützbarkeit auszeichnet, wenn man ihn nicht bis zur Sinterungstemperatur, sondern nur bis zur Blasigkeit des Scherbens brennt. **(D. R. P. 253 210.)**

668. Metallhaltige Kunststeine und -massen. Metall-Silicattiegel.

Eine elektrische Widerstandsmasse von geringem Volumen erhält man durch Schmelzen eines Metallpulvers (Nickel) mit Quarz, Kaolin, Ton oder Feldspat, Mahlen der Schmelze, Pressen und Brennen des Produktes. **(D. R. P. 94 293.)** Vgl. **Bd. II [542].**

Nach D. R. P. 231 367 wird ein Kunststein hergestellt aus Hochofenschlacke, Kieselsäure, Magnesia u. dgl. unter Zusatz von metallischem Aluminium, das die Homogenität und Polierfähigkeit des Produktes steigert.

Nach **D. R. P. 243 807** wird eine für elektrotechnische Zwecke besonders geeignete Masse aus metallischem Aluminium oder Magnesium oder aus deren Oxyden, Hydroxyden usw. durch Vermischen mit einer Silicatlösung und Brennen bei Sauerstoffzutritt erhalten.

Zur Herstellung einer mit Eisenteilchen versetzten Kunststeinmasse verrührt man nach **D. R. P. 183 977,** um das Rosten des Eisens zu verhindern, fetthaltigen Magnesiazement mit eingefetteten Eisenteilchen.

Eine gießbare Masse, die als Ersatz für Ton, Zement, Metall usw. dienen kann, erhält man nach **D. R. P. 250 339** aus einem Gemenge von Schwefel, einem Farbstoff und mit Eisen vermengtem Sand, den man erhält, wenn man Gußeisen mit Sand abbläst. Die leichte und billige Masse, die leicht gießbar ist, soll ein metallähnliches Aussehen haben.

Eine zur Erzielung hoher Dichte unter Druck zu gießende, legierungsartige Masse erhält man nach **E. P. 17 534/12** durch Verschmelzen von Asbest und Eisen unter Zusatz von Bor oder Kochsalz bei einer Temperatur, bei der der geschmolzene Asbest als wässerige Schlacke erscheint, die sich allmählich mit der Masse vereinigt.

Eine auf kaltem Wege gießbare Metallmasse wird nach **D. R. P. 180 648** aus einem Brei von zerstäubten Metallen oder Legierungen mit verdünnten Säuren unter evtl. Zusatz von Füllstoffen erhalten. Man gießt die Masse kalt in Formen und poliert nach dem Erhärten auf Metallglanz.

Nach **K. Friedrich, Metallurgie 1910, 97** kann man terrazzoähnliche Mischungen mit metallischer Grundlage auf Grund der Erscheinung herstellen, daß Metallgemische bei einer gewissen Temperatur teigartig werden und in diesem Zustande mit Fremdkörpern nichtmetallischer Art mischbar sind. Man läßt z. B. ein geschmolzenes Gemenge von 90% Zinn und 10% Kupfer auf 220° abkühlen, verrührt die Legierung mit Smalteglas und preßt die Masse in Formen. Verfasser stellte auch ein hartbleiartiges Produkt her, indem er eine bei 250° teigige Legierung von 98% Blei und 2% Antimon in diesem Zustande mit 10 Gewichtsteilen Eisenfeilspänen vermischte, die Masse preßte und abkühlen ließ. Wenn auch diesen neuen Stoffen wegen der Unmöglichkeit, sie gießen zu können, weite Anwendungsgebiete verschlossen bleiben, so dürften sie doch in gewisser Zusammensetzung, zufolge ihres geringen elektrischen Leitungsvermögens, ferner wegen der Möglichkeit, ihre Härte durch verschiedene Zusätze beliebig abstufen zu können, noch einige Bedeutung erlangen. Vgl. **[294]**.

Ein Widerstandsmaterial mit negativem Koeffizienten wird aus 7—8 Tl. Silber, 8—10 Tl. Kali- oder Natronwasserglas, 4 Tl. Mangansuperoxyd und 0,5 Tl. Aluminium hergestellt, während ein Widerstandskörper mit positivem Temperaturkoeffizienten aus 10 Tl. Silber, 0,2—0,5 Tl. Mangansuperoxyd, 10 Tl. Kali- oder Natronwasserglas und aus 1—2 Tl. Aluminium besteht. Man schmilzt die Bestandteile bei etwa 1000° und erhält eine Art Metallglasfritte, die gemahlen, gereinigt, mit einem Bindemittel zu einer formbaren Masse verarbeitet und in Formen gepreßt wird. Diese Widerstandsmassen sind den jetzigen Drahtwiderständen an Stoßfestigkeit bedeutend überlegen. Sie besitzen eine große Kapazität, beanspruchen wenig Platz und sind leicht auswechselbar. **(Ref. in Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 496.)**

Zur Herstellung der Gemische von Metallen oder Legierungen mit Stoffen, die sich in den Metallen nicht oder kaum lösen (Oxyde, Silicate, aber auch Metalle und Metalloide), die jedoch einen höheren Schmelzpunkt haben müssen, als das mit ihnen zu verbindende Metall, stellt man aus dem Zusatzstoff durch Pressen oder Glühen porige, jedoch feste Massen her, die das mit ihnen zu vereinigende geschmolzene Metall anzusaugen vermögen. Durch diese Art der Ausfüllung der Poren eines solchen Gerippes mit dem Metall kann man z. B. Kupfer-Eisenmischungen herstellen oder auch Silicate einführen, die man zunächst mit einem Hilfsmetall brikettiert oder zusammenfrittet, das dann das die Füllung bildende eigentliche Metall aufnimmt. **(D. R. P. Anm. F. 36 132, Kl. 40 b.)**

Zur Herstellung von Schmelztiegeln formt man eisenfreies Metallgemisch mit tonhaltigem Gut und überzieht den Tiegel dann mit einer Silicatschicht. Zweckmäßig werden Metalle der Aluminium-Magnesiumgruppe verwandt. **(A. P. 1 347 909—910.)**

669. Kunststein aus heterogenen Gemengen.

Aus den vorstehenden Kapiteln ist die große Zahl der Kunststeinmassen ersichtlich. Sie ließe sich weiter durch Heranziehung der alten Literatur vermehren, so z. B. durch Aufzählung der Vorschriften, die in der **D. Ind.-Ztg. 1872, 213** angegeben sind. Die Grundmasse besteht meistens aus Zement, Sand, Kalk, Kies, Magnesit usw., während die Bindemittel von verschiedener Art sind. Man findet unter diesen ebensowohl Chlormagnesiumlauge als Petroleumrückstände, Harz, Holzteer, Leinöl u. dgl., in einem Falle wird der Kunststeinmischung sogar eine Jodkalilösung beigesetzt. Zum Teil erhalten die Massen auch Zusätze von metallischen Farbpulvern oder von färbenden Metalloxyden. Sie nähern sich teils den Kitten **[96]** und **Bd. II [517]**, teils, soweit große Mengen organischer, z. B. bituminöser Bindemittel vorhanden sind, den Kunstmassen. **Bd. II [537]**.

Eine rasch, steinartig erhärtende, plastische Masse stellte **Sorel, Dingl. Journ. 139, 130** her durch Vermengen einer höchst konzentrierten Chlorzinklösung mit Zinkoxyd unter Zusatz von 3% Borax oder Salmiak. Die erhaltene frost-, feuchtigkeits- und hitzbeständige Masse wurde in den 50iger Jahren verschiedenartig gefärbt zur Herstellung von Mosaikarbeiten verwendet, ebenso benützte man sie zum Gießen von Kunstgegenständen, zum Kitten von Eisen in Stein, als Anstrichfarbe und als Zahnfüllmasse. Besser ist es nach **Böttger, Polyt. Notizbl. 1856, 1** unter Hinweglassung von Salmiak oder Borax zur Gewinnung dieser plastischen nicht hygroskopischen Masse 2 Vol.-Tl. Zinkweiß mit 2 Vol.-Tl. 55grädiger Chlorzinklösung zu mischen.

Eine plastische Masse, die zur Herstellung von Kunststeinen dienen kann, erhält man nach **D. R. P. 41 233** aus 3—4 Tl. Marmorpulver, 1 Tl. Ätzstrontian und dem 6. Tl. des Gesamtgewichtes Casein.

Ein polierfähiger Kunststein wird nach **D. R. P. 61 239** hergestellt aus Sorelzement und einer Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak unter evtl. Zusatz von Casein, Leim oder Gummi.

Eine steinartige Masse, die sich als Baumaterial, für Pflastersteine, zur Herstellung von Gefäßen u. dgl. eignet, erhält man nach **D. R. P. 106 099** aus Sägemehl und Asbestpulver mit Wasserglas; man vermischt mit Gips oder Zement evtl. unter Zusatz von Teer, Goudron oder Sand.

Eine plastische Masse, die sich zur Imitation von Bronze- oder Eisengegenständen, von dunklem Marmor oder von Terrakottawaren eignet, wird nach **D. R. P. 70 657** aus dem bei der Darstellung der Essigsäure nach dem Schwefelsäureverfahren gewonnenen, aus einer Kalksalzmasse bestehenden Abfallprodukt hergestellt. Die Erhärtung des Materiales wird durch Zusatz von Alaun oder Kupfersulfat beschleunigt.

Über Herstellung von Kunststeinen aus Sodarückständen, denen man den Schwefel entzogen hat, mit noch nicht erhärteten Rückständen der Kalkolithbereitung siehe **D. R. P. 60 781.** und **138 054.** Nach dem Zusatzpatent behandelt man die Formlinge vor der Härtung mit Wasserdampf in trockener Wärme vor, so daß vorher die Bildung des Kalksilicates eintritt und die Formlinge während der Härtung nicht zerfallen können. **(D. R. P. 152 190.)**

Künstliche Steinplatten werden nach **D. R. P. 157 388, 158 612** und **158 618** aus krystallisierbaren, farbigen oder farblosen Stoffen (Alaun, Steinsalz, Kupfer- oder Eisenvitriol, Kandiszucker) erhalten. Die Massen werden gepreßt und mit einem Zaponlack lackiert.

Zur Herstellung einer künstlichen Steinmasse mischt man trocken 10 Vol.-Tl. Marmorzementpulver und 1—12 Tl. Alaunpulver bis zur suppigen Konsistenz mit einer Lösung von 0,5—3 kg Leim in 100 l Wasser und setzt, um der Steinmasse Glanz zu verleihen, etwas Zucker zu. **(D. R. P. 166 853.)**

Bei Herstellung einer Kunststeinmasse aus Füllstoffen, Öl, fettem Firnis oder Wachs setzt man das pulvrige Gemenge der Stoffe, ehe man die Masse bei 200° bildet, unter Erwärmen der Luft aus. **(D. R. P. 162 858.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man die Wirkung der Luft zur Beschleunigung der Erhärtung der Masse durch einen Zusatz von Schwefel zu dem Gemisch von Füllstoff und Öl, bzw. setzt diesem Gemenge solche Harze oder harzartige Sikkative oder deren Lösungen zu, die in dem Bindemittelgemisch aus der Luft Sauerstoff aufnehmen und den Abbindungsprozeß der lockeren pulverförmigen Mischung begünstigen, so daß man nicht abbröckelnde harte, gut transportfähige Kunststeine (Pulvolitsteine) erhält, deren isolierende Eigenschaften sie für elektrotechnische Zwecke verwendbar machen. Nach dem weiteren Zusatz ersetzt man den Schwefel, da er häufig eine stürmische Gasentwickelung bewirkt, wodurch poröse Massen entstehen, durch Chlorschwefel oder andere, in diesem Falle milder wirkende Schwefellösungen. **(D. R. P. 185 272, 185 524 und 187 631.)**

Eine Kunststeinmasse wird nach **D. R. P. 199 280** aus gemahlenen Linoleumabfällen mit Sorelzement evtl. unter Hinzufügung von Füllstoffen (Asche, Schwerspat, Sägemehl, Asbest) hergestellt.

Nach **F. P. 454 092** erhält man Bauplatten durch Umgießen einer Armierung aus Schilfrohr u. dgl. mit einer Mischung von je 150 Tl. Farb- oder Gerbholzabfall und Hochofenschlacke oder Bimssteinsand, 100 Tl. calciniertem Magnesit und 200 Tl. 24grädiger Chlormagnesiumlauge.

Zur Herstellung künstlicher Steine mischt man Asche, Sand, Farbstoffe und ähnliche Produkte nach **E. P. 17 482/12** mit einer Lösung von Kopalöl in Alkohol oder Benzin, preßt die Masse in Formen, erhitzt die Formlinge im Ofen und kühlt sie dann schnell ab.

Nach **E. P. 12 224/10** erhält man eine kunststeinartige Masse zur Herstellung von Pfeifen und Röhren durch Erhitzen eines Gemenges von Mineral- und Fasersubstanzen mit schwefelhaltigem Pech; so werden z. B. 20 Tl. feiner Formsand, 15 Tl. zerkleinerte Asbestfasern, 65 Tl. 120° heißes Kohlenteerpech unter Rühren auf 160° erhitzt, zugleich setzt man während des Erhitzens weitere 10 Tl. Pech hinzu. Vgl. **D. R. P. 117 758.**

Wetter- und säurebeständige Mauersteine erhält man nach **D. R. P. 248 912** durch Pressen eines Gemenges von 2500 Tl. heißem geglühten Sand, 75 Tl. Harzöl und 550 Tl. Steinpech mit 2 Mischungen, die man gesondert aus 75 Tl. Ledermehl mit 50 Tl. Wasserglaslösung und 250 g Magnesia mit 20 g konzentrierter Alaunlösung erhält. Die in der Wärme dickflüssige Masse kann auch zum Abdichten von Fugen dienen. Der Stein eignet sich besonders für wasserdichte Unterkellerungen zum Schutze gegen das Eindringen von Grundwasser, zur Vermeidung feuchter Wände, zur Herstellung von Säurebassins an Stelle der Zement- und Bleiblechauskleidung und schließlich als schlechter Wärmeleiter auch zum Bau von Kühlräumen.

A. Ott beschreibt in **Dingl. Journ. 212, 155** die Herstellung einer Anzahl Kunststeinmassen aus den verschiedenartigsten Bestandteilen. So soll man z. B. ein wasserdichtes künstliches Felsgestein erhalten durch Formen eines Gemenges von Geigenharz, grobem Kies, Sand, gestoßenem Schiefer mit Leim oder Baumwollsamenöl usw. als Bindemittel.

Über Herstellung von Kunststeinen und Massen, die sich für Röhren, Sandsteinimitation usw. eignen, unter Zuhilfenahme von Kolophonium als Bindemittel siehe auch **O. Loew, Tonind.-Ztg. 1879, 303.**

Nach **D. R. P. 252 824** gießt man zur Herstellung künstlicher Steine (Marmor, Granit, Malachit, Serpentin, Labrador usw.), die zum Guß dienende Masse (Marmor- oder Alabasterzement, Gips usw.) unter Zusatz von pulverisiertem Marmor und Leim, der zur Verhinderung zu raschen Erstarrens etwas Blutalbumin enthält, in eine Form, die mit geeigneten, metallischen, färbenden Stoffen (Blei-, Eisen-, Mangansalze, vermischt mit 10% einer wässerigen Lösung von Zinksulfat) und dunklen Glimmerstücken, pulverisierter Perlmutter, Celluloidschnitzeln usw. ausgekleidet ist.

Zur Herstellung eines feuerfesten Kunststeinmateriales mischt man 40 Tl. Bimssteinpulver (Koksasche, Infusorienerde, Glimmer u. dgl.), 40 Tl. Portlandzement, 10 Tl. Faserstoffe, je $2^1/_2$ Tl. Casein und Glycerin und 5 Tl. Gips oder: 70 Tl. Bimssteinpulver usw. und je 10 Tl. Kalkhydrat Faserstoffe und Gips. **(E. P. 4679/1913.)**

Auch in **F. P. 339 308, A. P. 504 988, 640 785, 745 050** und **D. R. P. 55 962** finden sich Vorschriften zur Herstellung von Baumaterialien oder Kunstholzmassen aus unglaublichen Gemengen verschiedener Salze und Öle, die zum Teil schwarze Seife, Lauge und Salzlösungen enthalten und völlig wertlos sind. S. auch die Abschnitte: Kitte **Bd. II [517]**, Kunstholz **Bd. II [61]**, Kunstmassen **Bd. II [519]**, Isoliermassen **Bd. II [539]** u. a.

Verwendungsgruppen.

670. Künstliche Lithographiesteine und ihre Behandlung.

Ein Hinweis auf die Verwendbarkeit feinkörniger mit Wasserglas imprägnierter Kalksteine als Ersatz für Lithographiesteine findet sich schon in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 100.**

Über Herstellung künstlicher Lithographiesteine durch Imprägnierung einer feinkörnigen Kalkmasse mit oxalsaurer Tonerde siehe **Dent und Brown** in **D. Ind.-Ztg. 1868, 150.** Die oxalsaure Tonerde härtet nicht nur die Kalkmasse, sondern verändert auch ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften in dem Sinne, als sie der Steinmasse ein festes Gefüge verleiht, so daß sie nicht mehr abfärbt und wasserbeständig wird.

Die Herstellung künstlicher Lithographiesteine aus Portlandzement, Sand, Ätzkalk und Ton ist in **D. R. P. 3548** beschrieben.

Nach **D. R. P. 80 078** vermeidet man die Bildung von Rissen bei der Herstellung künstlicher Lithographiesteine dadurch, daß man dem zu ihrer Herstellung dienenden Zement etwa die gleiche Menge von vorher abgebundenem Zement zusetzt, den man durch Verrühren von Zement mit Wasser, Formen und Mahlen der gut erhärteten Platten, gewinnt. Der abgebundene Zement kann auch durch fein gepulverten kohlensauren Kalk ersetzt werden.

Zur Herstellung künstlicher Lithographiesteine vermengt man nach **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1890, 785** eine Lösung von Kollodiumwolle in Äther und Alkohol oder eine Lösung von Campher in Alkohol mit feingepulvertem Lithographitstein und preßt die Masse in Formen.

Oder: Abfälle von lithographischen Steinen in Mehlform (12 Tl.) werden mit 2 Tl. gepulvertem Schmirgel, 2 Tl. Borax und 0,5 Tl. Salpeter innigst gemischt, worauf man das feine Gemisch in eisernen Formen einem starken hydraulischen Druck unterwirft und die Stücke soweit erhitzt, daß Borax und Salpeter zum Schmelzen kommen und die Masse verkitten. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1865/66, S. 195.)**

Zur Herstellung künstlicher lithographischer Steine läßt man nach **D. R. P. 140 671** Kalkhydrat oder sein Gemenge mit gepulvertem Kalkstein oder ähnlichen Füllstoffen erhärten und tränkt die Platten nachträglich zur Verringerung der Porosität nach **D. R. P. 250 237** mit kolloidalen Bindemitteln.

Künstliche Lithographiesteine werden nach **D. R. P. 210 384** hergestellt aus Steinmehl, Magnesiazement und Aluminiumsalzen unter Hinzufügung von Harzemulsionen, Harzseifenlösungen oder Harzseifenemulsionen.

Über Herstellung künstlicher Lithographiesteine siehe auch **D. R. P. 252 648,** vgl. **D. R. P. 253 800.**

Nach **D. R. P. 244 562** u. **245 006** arbeitet man beim Mischen und Pressen der Bestandteile zur Herstellung künstlicher Lithographiesteine im luftverdünnten Raum und kühlt die Masse gleichzeitig zur Erzielung luftblasenfreier Produkte ab. Nach Zusatz **D. R. P. 249 366** kann man die Kühlung während des Mischens der Bestandteile ausschalten, wenn man diese vorher genügend tief abgekühlt hat.

Nach **D. R. P. 341 322** verschmilzt man zur Herstellung von Kunstlithographiesteinen ein pulveriges Gemisch von Kalk und Flußspat bei 870° in einer Kohlensäureatmosphäre und läßt die Platten, um Spannungen zu vermeiden, möglichst langsam abkühlen. **(D. R. P. 341 322.)**

Über Herstellung künstlicher Lithographiesteine aus reinem Sorelzement ohne jeden weiteren Zusatz siehe **D. R. P. 267 484.**

Zur Herstellung künstlicher Lithographiesteine verarbeitet man aus Magnesiumchlorid durch Glühen gewonnene Magnesia und eine 15—35grädige Magnesiumchloridlösung. **(D. R. P. 324 222.)**

Nach **D. R. P. 329 592** verarbeitet man zur Herstellung künstlicher Lithographiesteine Magnesia mit einem großen Überschuß von Magnesiumchloridlösung.

Zur Verkittung kleinerer Steine zwecks Zusammensetzung großer Lithographiedrucksteine oder Druckwalzen verwendet man einen Schellackkitt in der Weise, daß man die glatt abgeschliffenen aneinanderzusetzenden Teile mit dem Gemenge von 0,5 Tl. desselben Steinpulvers und der Lösung von 1 Tl. Schellack in 3 Tl. reinem Alkohol und 1 Tl. Schwefeläther bestreicht. Man preßt dann die vereinten Stücke seitlich zusammen bis das Ganze erhärtet ist, und schleift die Plattenoberfläche ab. **(D. R. P. 161 241.)**

Zum Zusammenkitten kleinerer Lithographiesteine behufs Herstellung eines größeren Steines bedient man sich je nach der Härte der zu kittenden Steine nach **D. R. P. 249 910** wechselnder Mengen von kieselsaurem Natrium, Calciumcarbonat, gebrannter Magnesia und Zinkstaub evtl. unter Zusatz von Aluminiumoxyd. Dieser auf die Klebstellen zu befestigende Kitt trocknet so hart ein, daß er beim Schleifen der Steine keine beim Druck hervortretenden Rinnen bildet. Nach **Zusatz 250 887** wird die Härte des Kittes durch Ersatz der Magnesia und des Calciumcarbonates durch Eisenoxyd erhöht.

Das Abschleifen der Lithographiesteine erfolgt nach **F. Wilhelmi, D. Ind.-Ztg. 1878, 18** nach Entfernung der Druckfarben mit Terpentinöl zweckmäßig in der Weise, daß man den Stein zuerst mit Salzsäure, die etwas Chlorbenzol enthält, abreibt und schließlich mit Bimsstein poliert.

Zur Herstellung eines künstlichen Schleifmittels für Lithographiesteine oder Marmor verkocht man Steinkohlenteerpech mit Bimsmehl und Glasstaub zu einem gießfähigen Brei, den man zum Erkalten in Formen gießt. Das Pech soll als billiges Bindemittel die bisher verwendeten teuren Harze ersetzen. **(D. R. P. 306 975.)**

Nach **D. R. P. 269 755** behandelt man Lithographieplatten, um sie aufzufrischen, mit einer festen Masse, die man durch Mischen von Kohle, lithographischer Tusche, Terpentinöl, Schellack, Harz, Wachs und Terpentinöl erhält.

671. Poröse, Filter- und Leichtsteine, Zusatz verbrennlicher Stoffe, Hefe, auch Eis.

Zur Herstellung poröser Backsteine, die beim Brennen fast die Hälfte ihres Gewichtes verlieren, formt man Ton unter Zusatz eines brennbaren Stoffes (Kohle oder Holz), den man zur Erhöhung der Brennbarkeit mit 1% Salpeter vorbehandelt. **(D. R. P. 61 968.)**

Die Fabrikation dieser Steine ist in **Tonind.-Ztg. 1912, Nr. 70** beschrieben.

Nach **Norw. P. 31 100** setzt man bei Herstellung derartiger poröser Baukörper als beim Brande verbrennenden Füllstoff Pflanzenmark zu.

Zur Herstellung der Kühlkrüge (Alkarazzas) verwendet man nach Kohn, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1858, 255 ein Gemenge von je 7 Vol.-Tl. grob gepulvertem, feuerfestem, gebranntem Ton und rohem pulverisiertem Ton mit ½ Vol.-Tl. Sägespänen von trockenem Holz und der nötigen Wassermenge, formt und brennt die lufttrockenen Gefäße bei Weißglut.

In **D. R. P. 1266** wird vorgeschlagen zur Herstellung keramischer Filtermassen Terracottapulver mit kohlenstoffhaltigen Substanzen (Lohe, getrockneten Kräutern, Blättern, Sägespänen) vermischt in Formen zu pressen und die Platten auf Rotglühhitze zu bringen. Aus dieser Masse lassen sich dann die Reste der verbrannten Substanzen durch Auslaugen mit Wasser oder auf mechanischem Wege durch einen Ventilator entfernen. (Vgl. **D. R. P. 12 943.)**

Poröse Steine werden nach **D. R. P. 21 418** auch durch Zusatz gequollener Korkabfälle zur Porzellanmasse erhalten; beim Trocknen schrumpfen die Teilchen, verbrennen im Porzellanfeuer und bewirken die Bildung unregelmäßig geformter Poren innerhalb der Steinmasse.

Der unter dem Namen Diatom im Handel befindliche wärmeisolierende Ziegel, der genügende Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen und den chemischen Angriff des Ofeninhaltes besitzt, wird in der Weise hergestellt, daß man eine geformte Mischung von Kieselgur, etwas Ton und Kork trocknet und erhitzt, bis der Kork völlig verbrannt ist. Diese sehr porösen, hellgefärbten Ziegel werden dann als Ofenauskleidung verwendet, während die der chemischen Zone nahe befindliche Schicht aus einem anderen, chemisch widerstandsfähigeren, feuerfesten Material bereitet wird. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 307.)**

Zur Herstellung keramischer Filterkörper verschiedener Durchlässigkeit, besonders für unter Druck arbeitende Filtervorrichtungen verfilzt man Schlackenwolle mit Sägemehl, treibt die Masse durch ein Sieb, formt sie mit Ton, bringt auf diese großporige Unterlagsmasse feinporiges Steingutmaterial und brennt das Ganze. **(D. R. P. 339 405.)**

Zur Herstellung von porösen Steinmassen, die zum Aufsaugen desinfizierender Flüssigkeiten, wie Brom, dienen können, brennt man trockene und geformte Gemenge von Kieselgur mit weinsaurem Kalium, Zuckerkalklösung, Blut, Leim oder Teer bei höheren oder niederen Temperaturen, je nachdem, ob die kohlehaltigen Substanzen völlig oder nur bis zur Rücklassung fein verteilten Kohlenstoffes verbrennen sollen. Die vorhandenen Alkalien oder alkalischen Erden bewirken genügende chemische Bindung und Versinterung der Massen, doch setzt man dem Gemenge zweckmäßig auch noch Alkalien, alkalische Erden und Magnesia in Form ihrer Haloidsalze, Carbonate, Borate, Phosphate u. dgl. zu. **(D. R. P. 21 074 und 23 350.)**

Originell ist das Verfahren zur Herstellung poröser Tonwaren nach D. R. P. 23 947: Man formt Ton unter Zusatz von Naphthalin zu Gegenständen, die man trocknet und stark erhitzt, wobei das Naphthalin wegdestilliert und wiedergewonnen wird; dann werden die porösen Gegenstände gebrannt.

Zur Herstellung steinartiger, poröser Körper mahlt man den Fangstoff der Papierfabrikation, der Chlorkalk, Alaun, Ätznatron, Leimrückstände und verschiedene Farbstoffe enthält, zusammen mit organischen Stoffen, wie Kork- oder Sägemehl und einem feuerfesten Bindemittel wie Ton, formt das Gemenge, trocknet und brennt es zu porösen, feuerbeständigen Leichtsteinen von hohem Isolationsvermögen. **(D. R. P. 159 615.)**

Zur Erzeugung poröser keramischer Waren brennt man ein geformtes Gemenge von Ton und Brennstoffen, leitet den Brennvorgang in einem aus Kohlendioxyd oder Wasserdampf mit oder ohne Sauerstoffbeimengung oder Stickstoffverdünnung bestehenden erhitzten Gas derart, daß die Verbrennung atherm verläuft, und führt die entstehenden brennbaren Gase zwecks Weiterverwendung, z. B. zur Unterhaltung des kontinuierlichen Ofenbetriebes, aus dem Ofen ab. Man vermeidet durch diese Regulierung der Verbrennungstemperatur eine Überhitzung und dadurch Beschädigung der empfindlichen Ware. **(D. R. P. 212 495.)**

Bei der Herstellung einer feuerbeständigen, für Filterzwecke geeigneten, großporigen Masse durch Brennen keramischer Stoffe mit verbrennlichen Beimengungen, leitet man während des Brennens reinen Sauerstoff in die Masse, um die gleichmäßige Verbrennung der organischen Stoffe rasch zu bewirken. Die aufgeblähte Masse setzt Gasen und Flüssigkeiten nur sehr geringen Widerstand entgegen. **(D. R. P. 282 524.)**

Ein die Wärme nicht, den elektrischen Strom jedoch gut leitendes, wasserundurchlässiges, poröses Produkt von guten mechanischen Eigenschaften erhält man durch Erhitzen von eisen- und flußmittelreichem Ton mit Kohlenstoff, Schwefel oder anderen gasabgebenden Substanzen bis zum beginnenden Schmelzen. Es entstehen dann, jedoch nur wenn der Ton kalk- und magnesiafrei war, Hohlräume, die der Masse die Porosität verleihen. **(E. P. 153 030/1919.)**

Zur Herstellung von Filtriergefäßen für Säuren und Öle, aber auch für Tee- und Kaffeefilter mischt man gewöhnliche undurchlässige Porzellanscherben mit Porzellanmasse, die vor dem Brennen des Gefäßes mit leicht verbrennbaren Stoffen gemengt wurde, und brennt das geformte Gut. **(D. R. P. 264 919.)**

Zur Herstellung einer feuerbeständigen, großporigen Masse brennt man ein mit verbrennlichen Beimengungen versehenes Gemenge von Silicaten, Tonerde u. dgl. unter starkem Ofenzug, den man nach Entfernung der verbrennlichen Teile abstellt, um ihn nach dem Brennen zur raschen Abkühlung des entstandenen porösen Gutes wieder anzustellen. **(D. R. P. 284 435.)**

Zur Herstellung eines Filters zur Wasserreinigung tränkt man Ziegelsteinstücke mit 5proz. wässerigen, durch warme alkalische Extraktion aus Eiweiß gewonnenen Peptonlösungen, trocknet, glüht, wäscht die mit Kohle durchsetzten Stücke aus und imprägniert sie mit Metallsalzlösung (Zink, Aluminium, Mangan, Nickel, Kobalt usw.). Man fällt schließlich durch Einlegen der Stücke in Kalkwasser das betreffende Metalloxydhydrat aus. Der dem Kalkwasser zugesetzte Gips wird durch Sodalösung in Calciumcarbonat übergeführt. **(D. R. P. 286 421.)**

Anorganische poröse Filter hoher Wirksamkeit erhält man in folgender Weise: Man tränkt poröse Steine mit Eiweißkörpern, z. B. mit Blut, das vorher mit Alkali in 15proz. Lösung abgebaut wurde, trocknet, glüht, wäscht den mit Eiweißkohle imprägnierten Stein kalt aus, tränkt ihn mit Metallsalzlösungen, fällt aus ihnen durch Alkali innerhalb des Steines die Metallhydroxyde aus und belädt die Platten schließlich mit Calciumcarbonat. **(D. R. P. 286 428.)**

Zur Herstellung von Trinkwasser-Filtersteinen mengt man Kokssand mit oder ohne Zusatz von Kohlenpulver (Stein, Holz-, Knochen-, Blutkohle) mit gepulvertem Talkum oder erdigem Asbest und mit Teer oder Erdöl oder beiden, formt das Gemenge und brennt es unter Luftabschluß. Der Kokssand und das Kohlenpulver steigern in Verbindung mit dem teerigen Bindemittel die Durchlässigkeit der Asbesterde bedeutend ohne, wie Kieselgur, die Festigkeit der Steine herabzusetzen. Überdies verhindern diese Bestandteile ein zu übermäßiges Dichtbrennen der Platten. Die auf diese Art erzeugten Filtersteine sollen bedeutend besser verwendbar sein als die übliche Mischung von Kieselgur und Asbesterde; sie sollen auch die sofortige Abscheidung des Eisens aus dem Wasser ermöglichen und leiten den elektrischen Strom. **(D. R. P. 289 061.)**

Zur Herstellung poröser Massen und Gegenstände setzt man der keramischen Grundmasse, besonders bei Erzeugung von Gießformen und Gießkernen, Hefepilze als Gasentwickler unter Zusatz von Nährstoffen zu. Man regelt die Temperatur zur Erzeugung der günstigsten Tätigkeit der Hefe und kann so, auch nach Art und Menge der zugesetzten Nährstoffe, die Größe der Poren nach Wunsch regeln. **(D. R. P. 304 854.)**

Nach **D. R. P. 161 641** stellt man künstliche poröse Steine in der Weise her, daß man die künstliche Steinmasse mit Eisstückchen versetzt, dann bei etwa minus 2° (keinesfalls bei niedrigerer Temperatur) verknetet und in Formen erstarren läßt bzw. preßt. Die schmelzenden Eisstückchen verleihen der Masse die Porösität und geben eine genügende Wassermenge ab, die zur Bindung der übrigen Bestandteile dient.

Zur Herstellung poröser Filtersteine wählt man neuerdings gepreßtes grobporiges, stark durchlässiges Material, das oberflächlich auf dem einzelnen Korn eine etwa 2—10 mm starke Schicht feinporiger Stoffe trägt, die das Eindringen fester Teile in das Innere des eigentlichen Filtermaterials verhindern, ohne daß dabei doch die Filtergeschwindigkeit herabgesetzt würde. **(K. Mieksch, Papierfabr. 18, 179.)**

672. Poröse (leichte) Asche- und Gursteine (Batterie-, Blumengefäße).

H. Krätzer und L. Andés, Wasserglas und Infusorienerde, Wien und Leipzig 1907.

Über Herstellung leichter Kunststeine aus Hochofenschlacke siehe **[663]**, ferner z. B. auch **F. P. 437 595** und **Zusatz 17 531.**

Die sog. Cendrin-(Asche-)steine wurden aus 1 Tl. Kohlenstaub oder feiner Asche mit 5—6 Tl. gutem Portlandzement oder aus Kalkbrei und Steinkohlenasche hergestellt. Diese Ziegel, die hart, wasserdicht und feuerbeständig sind, haben in England viel Verwendung gefunden; sie wurden entweder in Meilern gebrannt oder in glatten Formen gepreßt, so daß sie glatt, eben und kantig für die Außenseiten der Wände benutzt werden konnten. **(Dingl. Journ. 210, 474.)**

Oder man mahlt 100 Tl. Kohlenasche oder Kohlenschlacke (von Steinkohlen) mit 16 Tl. hydraulischem Zement oder Kalk und 1 Tl. Portlandzement, und preßt die Masse in Formen. Die Steine werden an der Luft hart und können durch Behandeln mit Wasserglas noch weiter gehärtet werden. **(Bresl. Gew.-Bl. 1869, Nr. 10.)**

Zur Herstellung von wärmeisolierenden Ziegelleichtsteinen füllt man einen kastenartigen Körper aus plastischem Ton mit Asche, bedeckt die Füllung mit einer Tonlage und sorgt durch Anbringung einiger Luftlöcher dafür, daß beim Brennen der Ziegel auch die unverbrannten Aschenteile verbrennen können. **(D. R. P. 20 233.)**

Zur Herstellung von Leichtsteinen aus Braunkohlenasche wird diese nach **D. R. P. 221 871,** wenn sie mindestens 4% Kalk enthält, mit Wasser angeteigt und stehen gelassen bis der Kalk gelöscht ist; dann formt man zu Steinen, die an Festigkeit den Schwemmsteinen gleichkommen.

Zur Herstellung von Steinen aus Asche wird diese nach **D. R. P. 210 540** gesiebt, um sie von gröberen Stücken zu befreien und mit einer Lösung von 1 Tl. Schwefelsäure und 4 Tl. Wasser vermengt. Dann preßt man in die gewünschten Formen und trocknet.

Zur Herstellung von Leichtsteinen in einfacher Apparatur ohne hohen Druck und ohne Vakuum vermischt man Asche mit Asbestflocken mit oder ohne Zusatz von Farbstoff mit einem leicht verdampfbaren Bindemittel, z. B. einer Öllösung, setzt den Teig in geschlossener, aber nicht abgedichteter Form mäßigem Druck aus, erhitzt, preßt nach, wiederholt diesen Vorgang und kühlt sodann schnell ab. **(D. R. P. 258 211.)**

Auch aus dem Fangstoff der Papierfabriken, Asche, Wasser und Sand wurden Baumaterialplatten gepreßt, die durch Trocknung an der Luft oder auf künstlichem Wege bedeutende Festigkeit erlangen sollen. **(D. R. P. 327 370.)**

Aschensteine aus 400—500 Tl. schnell bindendem Gips, 50—300 Tl. Kalk, 1200—1500 Tl. Asche und Schlacken und 5% der Gesamtmenge Schwefelsäure für 1000 Steine stehen hinsichtlich der Druckfestigkeit zwischen Schwemmstein und gebranntem Ziegel. Sie wiegen stückweise 2,1—2,5 kg, wenn sie von Hand, 3,2—3,8 kg, wenn sie von der Maschine hergestellt werden. **(Tonind.-Ztg. 36, 1953.)**

Zur Verwertung der Abbrände beim Schwelen von bituminösem Schiefer für leichte Baumateriale füllt man die Schwelrückstände mit Holzspänen, Torf, Kieselgur oder Asbest und bringt die Masse im Gemenge mit Magnesia und Magnesiumchlorid auf kaltem Wege zur Abbindung oder mischt sie mit Ton und brennt die Formlinge. **(D. R. P. 324 687.)**

Zur Herstellung einer Filtermasse behandelt man die Asche pflanzlicher Stoffe mit Wasserglas, wäscht, trocknet und pulvert das Produkt, teigt es mit Ton und Wasser an, mahlt das Gemisch in getrocknetem Zustande, formt es und erhitzt es auf Glühhitze. **(A. P. 1 375 582.)**

Die zum Auskleiden von Hochöfen benutzten, durch Brennen eines geformten Gemenges von Koksmehl und 20% Teer unter Luftabschluß erhaltenen Kohlenstoffsteine [547] eignen sich auch als Filterstoff für hochkonzentrierte, siedende Ätzalkalilaugen, da sie völlig widerstandsfähig gegen die Lauge sind. **(D. R. P. 241 710.)**

Eine feuersichere und wasserdichte Masse, die isolierende Eigenschaften besitzt und gegen Temperaturschwankungen Beständigkeit zeigt, erhält man durch Verarbeitung von 300 Tl. Wasserglas, 100 Tl. Asphalt, 200 Tl. Kieselgur und je 50 Tl. Dextrin, wolframsaurem und phosphorsaurem Natrium zu einer homogenen Masse. **(D. R. P. 228 706.)**

Zur Herstellung gut isolierender und schalldämpfender Kunststeine verarbeitet man mehr als 90% Infusorienerde unter Zusatz von Korkschrot oder anderem Füllmaterial mit Rohviscose (Cellulosexanthogenat). **(D. R. P. 285 350.)**

Zur Herstellung eines gegen Wasser beständigen und auf ihm schwimmenden zementartigen Baustoffes, der ohne Portlandzementzusatz im Erhärten mit dem Eisen eine mechanische Verbindung eingeht (schwimmender Eisenbeton), bereitet man eine Masse aus Magnesiumoxyd, Magnesiumsulfat, Kieselgur und Traß evtl. mit Zusatz von nicht faulendem und nicht quellendem Füllstoff. **(D. R. P. 292 104.)**

Zur Herstellung eines Leicht-, Isolier- oder Schnellfilterkörpers verschmilzt man Sand mit weniger als der Hälfte gepulvertem Glas und 2—15% Infusorienerde und erhält so auch bei Anwendung des Verfahrens auf kombinierte Platten, die beispielsweise eine Schicht poröser, kohlenstoffhaltiger oder katalytischer Substanzen enthaltender Stoffe zwischen zwei Schichten Sand tragen, ein wegen seiner zahlreichen Luftzellen sehr gut isolierendes, beim Erhitzen sich nicht werfendes Material, das besonders geeignet ist, bei der trockenen Konzentration von Erzen günstige Luftverteilung zu bewirken. **(D. R. P. 297 308.)**

Zur Herstellung von sehr harten und druckfesten Leichtsteinen mischt man Zement mit grubenfrischer Kieselgur und behandelt die Formlinge zur Erzielung von Wetterbeständigkeit mit Keßlerschen Fluaten nach **D. R. P. 324 375.** Nach dem Zusatzpatent verwendet man bei der Mahlung der Kieselgur statt des Zementes billigere Bindemittel wie Gips oder Kalk evtl. unter Zusatz von Sand und kann dann auch Grubengur mit bis zu 50% Wassergehalt vermahlen, ohne daß die Maschine verschmiert. **(D. R. P. 326 116.)**

Zur Herstellung poröser Steine für Wärmeschutz versetzt man Gips, Zement, Magnesia u. dgl. nach **D. R. P. 55 919** mit Säuren oder sauren Salzen oder mit kohlensauren Salzen, kurz mit Stoffen, die unter Gasentwicklung zu reagieren vermögen, so daß die Masse sich während des Eingießens in Steinformen schaumig aufbläht und in diesem Zustande erhärtet.

Poröse Leichtziegel erhält man nach **D. R. P. 242 817** aus Ton durch Vermengen mit trocken gelöschtem Kalkgrieß. Dieser Zusatz bewirkt, daß manche Tone sich bei niedriger Hitze aufblähen, ohne daß schädliche Formveränderungen auftreten. Auf diese Weise wird die Porenbildung der Ziegel hervorgebracht; zu bevorzugen ist Tuffkalk, jedenfalls dürfen Kalke, die nach dem Brande zum Springen neigen, nicht verwendet werden.

Poröse Gefäße für elektrische Batterien werden nach **D. R. P. 101 188** hergestellt aus einem Teig von gemahlenem und gebranntem Magnesit mit einer Lösung von Borsäure in Wasser mit oder ohne Zusatz von Alkohol. Man bringt in die gewünschte Form und brennt. Vgl. [42].

Tonzylinder für galvanische Elemente werden nach **Sprechsaal 1902, 748** hergestellt aus einer Mischung von 15 Tl. Quarzsand, 6 Tl. Kreide, 6 Tl. plastischem Ton und 6 Tl. Kaolin. Die häufig für die Ränder der Zellen geforderte Glasur setzt sich zusammen aus einem Gemenge von 15 Tl. Feldspat und 10 Tl. Bleiweiß, dem man 100 Tl. einer feingemahlenen Fritte beigibt, die aus 120 Quarzsand, 70 Borax, 50 Feldspat, 60 Mennige, 15 Kreide, 5 Kaolin und 12,5 krystallisierter Soda besteht.

Zur Herstellung einer Bauplatte schafft man einen undichten Kern aus Faserstoffen, der mit einem erhärtenden Mittel imprägniert wird und eine feste Hülle von tragfähiger Steinholzmasse oder von Zement erhält, so daß die Platte nicht nur die genügende Festigkeit besitzt, sondern wegen des porösen Kernes auch schalldicht und wärmeundurchlässig ist. **(D. R. P. 285 343.)**

Zur Herstellung von Blumenkästen oder Blumentöpfen gießt man bekannte Magnesitmassen in Formen und rauht sie nach dem Erstarren durch Einwirkung von Salzsäure und folgendes Entwässern. Bei dieser Behandlung erhalten die Töpfe auch den nötigen Grad der Porosität. **(D. R. P. 284 309.)**

673. Filterplatten, -zylinder, -kerzen.

Über die Verwendung von porösen Filtersteinen in der chemischen Industrie berichtet **W. Buddeus in Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1953.**

Poröse Tonkörper zu Filtrationszwecken kann man nach **D. R. P. 12 878** in der Weise erzeugen, daß man den wässerigen Brei von ungebranntem Ton in dünner Schicht auf 6—800° heiße Platten gießt und die durch die rasche Wasserverdampfung porös erhaltene Tonmasse brennt.

Zur Herstellung von Filterplatten knetet, formt und brennt man nach **D. R. P. 10 744** ein Gemenge von 10 Tl. Ton, 1 Tl. Schlemmkreide, 25—55 Tl. feinem oder grobem Glassand unter ev. Zusatz von 5—30 Tl. Feuerstein in fein gemahlenem Zustande. Vgl. die Herstellung von Filterplatten aus Infusorienerde und Gips nach **D. R. P. 9094** u. **21 074** mit **Zusatz 23 850.**

Zur Herstellung poröser Zementsteine, die als Filterplatten für ätzende Flüssigkeiten dienen sollen, behandelt man die Platten nach **D. R. P. 34 888** entweder mit konzentrierten Kochsalz- oder Chlorkaliumlösungen oder auch mit Mineral- oder Essigsäure, die mit den Basen des Zementes lösliche Salze bilden. Während des Abbindens entzieht die Zementmasse den Salzlösungen Wasser, so daß sich die Salze in fein verteilter fester Form innerhalb der Platte ausscheiden, die dann nach dem Trocknen eine gleichmäßige Porosität besitzt. Nach **D. R. P. 146 492** setzt man diesen oder ähnlichen Filterplattenmassen Kaliumpermanganat zu, das durch seine Farbänderung das Ende der Wirksamkeit der Filterplatte anzeigt.

Das Agga-Verbundfilter besteht aus losem Sand zur Grobfiltration und einem porösen Kunststein zur Feinfiltration. Letzterer wird aus reinstem Quarzsand durch Zusammenfritten bei sehr hohen Temperaturen gewonnen. Er gleicht festem Sandstein und ist unverwüstlich, da er bei der Rückspülung und Reinigung des Filters mittels durchströmenden Wassers keinen Sand verliert. **(H. Bolze, J. f. Gasbel. 1905, 1112.)**

Zur Herstellung von Filtern mischt man Quarzsand der entsprechenden Korngröße mit 5% Feldspat und 15% Kaolin, stampft das trockene Gemenge in Gipsformen und brennt das Ganze, wobei die Gipsumhüllung das Zerbrechen der Filtersteine während des Brandes verhindert. Das Filtermaterial ist scharfkantig und bleibt stets hart; das Filter ist leicht zu reinigen. **(D. R. P. 223 487.)**

Zur Herstellung von Filterplatten oder -kerzen aus Lagen harten und weichen Filtermaterials, die für Keime jeder Art völlig undurchlässig sind, bringt man eine Schicht von Kieselgur oder Ton mit einem Flußmittel als weiche Masse auf einen aus derselben Masse durch Sintern erbrannten Stein und brennt das Ganze unterhalb der Sinterungsgrenze noch einmal. Durch passende Wahl des Flußmittels und seiner Menge in den beiden Schichten kann man die Herstellung des Materiales auch in einem Brande vollziehen. **(D. R. P. 229 329.)**

Eine Filterscheibe mit übereinandergelagerten Schichten aus Asbest und mit einer oder mehreren dazwischen eingebetteten Lagen aus gekörnter Kohle, deren Schicht nicht bis zum Rande reicht, so daß man die freibleibenden Faserstoffschichtränder durch Zusammenpressen vereinigen kann, ist in **D. R. P. 160 138** beschrieben.

Zur Herstellung von Tridymitfiltern schlägt man auf einem Steinzeug-, Ton- oder Porzellangerippe vor dem zweiten Brand eine Tridymitfiltermasse von gleicher Brennschwindung nieder und brennt das Ganze zu einem festen Körper. **(D. R. P. 259 910.)**

Zur Erzeugung von Filterzylindern schleudert man breiige Kunststeinmasse in porösen Formen, die auf demselben Wege erzeugt wurden, brennt die Formlinge und erhält so beliebig hohe, durchaus homogene, nicht gepreßte Filterzylinder, die auch im Wege des Gießverfahrens in Gipsformen hergestellte Stücke an Wirksamkeit übertreffen. **(D. R. P. 279 384.)**

Zur Herstellung von Filterkörpern, die sich zur Trinkwasserentkeimung oder zur Enteisenung von Mineralwasser eignen, bindet man poröse Lava mit oder ohne Zusatz von Bimsstein oder Schamotte, Ton, Calciumoxyd oder Magnesia mittels Traßmörtels und brennt die Formlinge. **(D. R. P. 290 961.)**

Der Hamblochsche Vulkanit wird durch Zerkleinerung von basaltischem, kieselsaurem Auswurfgestein (z. B. der Vordereifel) und Behandlung des Sandes mit Salzsäure und Sodalösung

(zur Entfernung des Eisenhydroxydüberzuges) gewonnen und bildet dann mit passenden Bindemitteln vereinigt und gebrannt, besonders wenn man der Masse Alaun oder Aluminiumsulfat zusetzt, einen Filterkörper, der sich als Füllmasse für Enteisenungsanlagen und Ozontürme sowie als Vorfilter für Wasserreinigungsanlagen eignet. Das Material unterscheidet sich von den hart aufeinanderliegenden, rundgeschliffenen Quarzsandkörnern bzw. von dem spröden, in mittelfeiner Zerkleinerung überhaupt nicht herstellbaren Bimsstein, der sich voll Wasser saugt, dieses aber schwer wieder abgibt, durch die große zackige Oberfläche der einzelnen Körner und durch die blasige Beschaffenheit der so gebildeten Hohlräume. **(F. M. Behr, Wasser 12, 338.)**

Zur Herstellung eines porösen aufnahmefähigen Filtermateriales, das zur fortlaufenden Neutralisation sauerer Flüssigkeiten und zur Bindung von Metallen aus sauren Metallösungen dienen soll, fällt man aus dem Gemenge von 7,5 l einer 10proz. Natriumphosphatlösung und 1,5 l technischer Wasserglaslösung mit 150 ccm 30proz. Salzsäure in der Kälte die Kieselsäure als bald festwerdende Gallerte aus, die man zur Entfernung der freien Alkaliverbindungen auswäscht, trocknet und in zerkleinerter Form in Filterröhren solange mit Kalkwasser behandelt, bis das abfließende Wasser keine Alkalität mehr aufweist. Man entfernt dann durch kurzes Spülen mit Wasser das mechanisch anhaftende Kalkwasser und erhält so das Material, das auf kleinstem Raume große Mengen der sauren Metallösungen aufzuarbeiten gestattet. Es bildet sich kein Schlamm, die Metallverbindungen werden in konzentrierter Form in dem Filter abgelagert und können ihm durch bloßes Extrahieren wieder entzogen werden. **(D. R. P. 291 163.)**

Zur Herstellung stark porösen Steingutes, das keine Spannungen aufweist und unglasiert zum Filtrieren benutzt werden kann, mischt man die Masse vor dem Brennen mit feinpulverisiertem Metall, besonders Aluminium, da sein spezifisches Gewicht etwa jenem der Masse entspricht, und brennt das geformte Gemenge, wobei sich das Metall oxydiert und Poren entstehen. **(D. R. P. 293 253.)**

Über Herstellung einer Platte aus Zement und Bimskies oder Kies-, Stein- oder Schlackensplitt für Wasserenteisenungszwecke siehe **D. R. P. 297 587.** Vgl. auch den Abschnitt „Wasserreinigung" im III. Bande.

674. Torf-, Sägemehl-, Cellulosestoff-Leichtsteine u. Lehmplatten.

Nach **G. Mahir** ist der Fasertorf als Baumaterial, was Schalldichte anbetrifft, allen anderen Materialien überlegen. Die durch Fasertorfplatten durchgehende Schallstärke gleich 1 gesetzt, betragen die Werte für Korkschrot 7,3, Kies 7,0, Feinsand 6,0, Beton (1: 6) erdfeucht eingestampft 5,0, Kunstbims 3,6, Koksasche 3,5 und Fasertorf nicht in Platten, sondern wie die anderen Materialien eingestampft, 1,8. Nicht nur gegen Luftschall, für den diese Zahlen gelten, sondern auch für Bodenschall erscheint Fasertorf als das geeignetste Isoliermaterial. Auch hinsichtlich der Wärmeleitungszahl gilt, daß die Torfplatten den besten Korkerzeugnissen gleichwertig sind, sie jedoch hinsichtlich der Billigkeit übertreffen. **(Umschau 19, 567.)** Vgl. **Bd. II [541].**

Naturfeuchter Torfmoor läßt sich zusammen mit Zement zu festen Körpern, namentlich zu zähen und widerstandsfähigen Drainröhren verarbeiten. Man mischt in diesem Falle am besten 4 Tl. Torfmoor und 1 Tl. Zement und setzt, um das Einwachsen von Wurzeln zu verhüten, etwas Teer oder Asphalt, zur Herstellung harter, wenig wasserdurchlässiger Körper überdies noch 0,5—1 Tl. Wasserkalk zu. **(D. R. P. 159 651.)**

Baukörper aus geschnittenen, ungepreßten Torfstücken sollen nach dem Trocknen durch Tränken im Vakuum mit einer starren Kruste versehen werden. Die Kruste wird nach ihrer Bildung durch Einführung trockener Preßluft in den Tränkbehälter verdichtet, wodurch die Baukörper widerstandsfähiger gegen Atmosphärilien und isolierkräftiger werden. **(D. R. P. 270 305.)**

Oder man formt zur Herstellung von Leichtsteinen einen Teig von nassem, entfasertem Torf, Wasserglas und Zement zu Lehmziegeln, die man nach dem Trocknen schnell zum Glühen und Durchbrennen bringt, taucht sie dann noch heiß schnell in stark verdünnte Wasserglaslösung und trocknet. Die sehr leichten Steine sind gegen Wasser völlig beständig, da sich das Wasserglas mit der Luftkohlensäure einerseits und dem gebrannten Zementgeäder andererseits umsetzt, so daß man Steine von klinkerartiger Festigkeit erhält. **(D. R. P. 274 523.)**

Zur Herstellung leichter, schalldichter, gegen Feuchtigkeit isolierender und je nach der Imprägnierungsarbeit auch feuersicherer Baukörper entkrustet man geschnittene, lufttrockene, natürliche Torfkörper, durchbohrt sie evtl. mit zylindrischen Löchern, trocknet dann künstlich und imprägniert die Formlinge je nach dem Verwendungszweck mit Teer, Asphalt, Stearinpech, mit oder ohne Zusatz von Lehm, Ton oder Kies, ferner mit Stoffen der Umsetzung alkalischer Erden, Magnesium- oder Aluminiumverbindungen mit Kieselsäure, weiter mit borsauren, schwefelsauren oder phosphorsauren Verbindungen, schließlich mit Kautschuk, Guttapercha oder deren Ersatzmitteln und überzieht sie schließlich mit Schiefer, Glas, Holz, Kork, wasserdichtem Papier usw. **(D. R. P. 276 973.)**

Bei Herstellung von Kunststeinen aus Torfmull schließt man den Torf vor seiner Verarbeitung in bekannter Weise durch Gefrierenlassen auf und mischt den Mull vor seiner Verformung mit bekannten, feuchten Bindemitteln. Die Fasern werden beim Trocknen nicht mürbe, treiben nicht bei Feuchtigkeitsaufnahme und bilden allein ein ausgezeichnetes Isoliermittel, da infolge des Gefrierens des Eigenwassers die Faserzellwände zersprengt werden, wodurch das

nunmehr nicht mehr schrumpfende und quellende Material die Eigenschaften von Korksteinen erhält. **(D. R. P. 286 082.)**

Zur Herstellung von Bausteinen aus Torf entwässert man das Rohmaterial teilweise durch Pressen, zerreibt es dann fein, vermischt es mit dem Bindemittel, formt und läßt an der Luft trocknen und abbinden. Durch die Preßarbeit werden mit dem Wasser zugleich chemische Bestandteile entfernt, die den Abbindeprozeß verzögern, und man erhält Torfsteine von dem halben Gewicht der Mauerziegelsteine, großer Druckfestigkeit und Wetterbeständigkeit. **(D. R. P. 287 704.)**

Die Herstellung wetterfester, raumbeständiger und stets trockener Platten aus wassergesättigtem Sägemehl und Portlandzement ist in **Tonind.-Ztg. 1908, 81** beschrieben.

Zur Herstellung von Leichtsteinen behandelt man Sägespäne nach **D. R. P. 173 037** mit Aluminiumsulfatlösung, trocknet und rührt mit Kalkmilch, Gips und Leimwasser zu einem preßbaren Brei an. Bei diesem Verfahren entstehen nur unlösliche Verbindungen und es entwickeln sich keine die Festigkeit der Steine herabsetzenden Gase, so daß die Leichtsteine neben hoher Druckfestigkeit eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen Witterungs- und Temperatureinflüsse, auch gegen offenes Feuer zeigen.

Über Adobe, das sind die in Mexiko als Baustoff viel verwendeten, durch Verkneten von Lehm, Wasser und Stroh oder Gras oder Mist hergestellten Luftziegel, die sich besonders zum Bau von Sprengstoffabriksanlagen eignen, siehe **A. F. Savignon**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 462.**

Zur Herstellung von Wandplatten, insbesondere der Zwischenwände, aus Lehm setzt man dem evtl. mit Schlackensand, Bimssand oder Stroh gemischten Lehm Chromleim zu, der sich nach dem Trocknen nicht mehr im Wasser löst. Die so erzeugten Platten werden mit einer Umkleidung aus Gipsmasse versehen. **(D. R. P. 329 945.)**

Zur Herstellung poröser Leichtsteine übergießt man Holzwolle oder Hobelspäne in einer Form mit einer schnell abbindenden Mörtelmasse, entfernt deren Überschuß, wenn die sperrigen Späne mit einer etwa 1 mm dicken Schicht umkleidet sind, und erhält so einen durchbrochenen porösen Mörtelkörper im Steinformat, der ein relativ festes Gerüst darstellt. **(D. R. P. 178 680.)**

Als Ersatz für Korkstein **Bd. II [71]** eignet sich eine Masse aus entkörnten und getrockneten Maiskolben, die man zerkleinert und mit Wasserglas, Zement oder Gips anteigt. **(D. R. P. 325 297.)**

Ähnlich wie man aus besonderen Aschesorten, Papiermasse und einem Bindemittel Papiermaché herstellt, kann man auch aus gesiebter Müllasche, Papierbrei und den im Müll enthaltenen organischen Abfällen als Bindemittel künstliche Steine erzeugen. **(D. R. P. 204 100.)**

675. Schleifsteine und Schleifmittel. Literatur und Allgemeines.

Die Tonerdeschleifmittel wurden in [511] abgehandelt. Vgl. [77].

Über Schleifmittel, ihre Herstellung und Verwendung, mit Schmirgel (Korund), Sandstein, Bimsstein, Eisenglanz, Quarz, Glas, Kohle, Flintstein oder auch Sand als Grundlage, über die Herstellung der Schmirgelleinen und Schmirgelpapiere und die Gewinnung des Ölschmirgels durch Vermischen des Schleifmittels mit Maschinenfett siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 1397.**

Über verschiedene Schleifmittel berichtet **V. Rod** in **Elektrochem. Zeitschr. 1917, 13.**

Die Fabrikation künstlicher Schleifscheiben ist auch **Techn. Rundsch. 1910, 658** beschrieben.

Über den Schleifstein und seine Pflege siehe **D. Tischl.-Ztg. 1910, 134.**

Über Schleifscheiben und Schmirgel berichtet **P. Martell** in **Chem.-techn. Ind. 1, Nr. 13/14, 2.** Vgl. **W. Herminghausen, Stahl und Eisen 1911, 830.**

Die Fabrikation künstlicher Schleifsteine nach dem Stande der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts ist in **Dingl. Journ. 190, 197** ausführlich beschrieben.

Über Anfertigung künstlicher Wetzsteine aus einem scharf gebrannten Gemisch von Ton und Sand siehe **Dingl. Journ. 160, 315.**

Bei der Herstellung der künstlichen Schleifscheiben bindet man die Körner des schleifenden Materiales (Schmirgel, Korund, Alundum, Carborundum) entweder keramisch durch Silicate, die bei 1000° teigig werden und kalt glasartig erstarren, oder kaltmineralisch mit Magnesiazement bei gewöhnlicher Temperatur oder schließlich vegetabilisch durch Zusatz von Kautschuk, Ölen oder Harzen. Die keramischen Scheiben sind porös, aber sehr spröde, die Kautschuk- oder Hartgummischeiben zähe und fest, aber weit weniger porös. Die Porosität der Scheibe und ihre Härte ist neben der Qualität des Schmirgels vor allem bestimmend für die Intensität der Schleifkraft. **(H. Voigt, Z. d. Ver. D. Ing. 1910, 90.)**

Zur keramischen Bindung lassen sich alle Silicatschmelzen, z. B. ein Gemenge von Ton und Feldspat, verwenden. Das Verhältnis zwischen Bindung und Schleifmittel wird durch den Verwendungszweck der Scheibe bestimmt, da eine jede zu schleifende Ware eine andere Härte erfordert. Als Schleifmittel benützt man Rohschmirgel, Korund, Siliciumcarbid usw. Die entsprechend abgewogenen Teile werden trocken gemengt, mit Wasserglaslösung versetzt und nochmals gut gemischt, bis eine gleichartig krümelige Masse entsteht, die einigemal durch ein Sieb gedrückt wird. Nun wird die Masse in starkwandige Stahlgußformen gefüllt und in einer hydraulischen Presse gepreßt. Nach darauffolgendem ein- bis zweitägigem Lagern wird die Ware in Öfen mit überschlagender Flamme gebrannt. 30—36 Stunden verwendet man auf Vorfeuer und steigert

dann langsam auf Vollfeuer. In ca. 60 Stunden ist die Ware gargebrannt. Nach 14tägiger Abkühlung im Ofen werden die Steine auf der Drehbank je nach Härte mit Stahlfräsern oder Diamanten abgedreht. — Dünne Steine mit Gummibindung aus Kautschukabfallgummi werden für die Uhrenfabrikation angefertigt. Öl- und Harzscheiben für die Messerindustrie werden mit Firnis oder Leinöl gebunden, oft wird auch Gummi und Schwefel beigemengt. **(Tonind.-Ztg. 38, 777.)**

Die wichtigsten natürlichen Schleifmittel sind der Korund und die verschiedenen Schmirgelarten, während von den künstlichen Schleifmitteln, die seit etwa 60 Jahren erzeugt werden, das von **Acheson** erfundene Carborundum (Siliciumcarbid) von der Härte 9,6 und das aus geschmolzener Tonerde erhaltene Alundum neben den sonst noch üblichen Produkten Diamantin, Dynamidon, Dialunit und Kunstkorund vor allem in Betracht kommen. **[470], [511].**

Die natürlichen Schleif- und Poliermittel werden immer mehr durch künstliche, aluminiumhaltige Schleifmittel von Art des Alundums verdrängt, und zwar vor allem deshalb, weil man nur den künstlichen Produkten für verschiedene Zwecke verschiedene Eigenschaften zu verleihen vermag und stets gleichmäßige Duplikatqualitäten erhält, während Korund und Glimmer als natürliche Gesteine je nach der Herkunft und der Zahl der Einschlüsse und Verunreinigungen eine verschiedene Schleifwirkung ausüben. Wesentlich für die Eigenschaften der künstlichen Schleifmittel von Art des Alundums ist der Aluminiumoxydgehalt, den man zwischen 70 und 99% wählt.

Die Eigenschaften der Siliciumcarbide und der künstlichen Korunde sind hinsichtlich der Schleiffähigkeit sehr verschieden insofern, als erstere kohlenstoffreicheres, hartes, sprödes Metall, wie Gußeisen, Hartguß, Stahlguß oder Porzellan, besser angreifen, während die Korunde auf dem kohlenstoffärmeren, zäheren und weicheren Schmiedeeisen mehr leisten.

In **Keram. Rundsch. 22, 210, 222, 232** ist die Herstellung der künstlichen Schleifmittel, das Härteverhältnis von Bindung zu Schleifmittel, das Mischen, Formen, Pressen, Trocknen, Brennen und Drehen der künstlichen Schleifmittel eingehend beschrieben, ebenso finden sich Winke über Beurteilung, Behandlung und Versand der Schleifscheiben. Vgl. **L. E. Saunders**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 125.)**

676. Mühl-, Schleif-, Wetz-, Putzsteine, Raspelüberzug, Bodenbelag.

Die Metallschleif-, -putz- und -poliermittel wurden im Abschnitt **[77 ff.]** abgehandelt.

Über Ersatz für französische Mühlsteine in der Farbenindustrie siehe **Farbenztg. 1917, 1060.**

Über Herstellung zusammengesetzter Mühlsteine aus Magnesit und Quarzsand oder Porzellanscherben siehe ferner D. R. P. 11 206, 12 948, 13 821 und 14 715.

Vgl. das Verfahren zur Herstellung von Kunstmahlsteinen mit eingelegter Eisenscheibe aus Sorelzement und Füllstoffen, durch Einbringen der Kunststeinmasse in eine Form, die man mit Holzmehl einstäubt und sodann mit einer dünnen Lage Magnesit übersiebt, der der Masse Flüssigkeit entzieht und sie äußerlich fester macht, wodurch verhindert wird, daß die Masse beim Einpressen der Scheibe den Überzug der Form durchbricht und an ihr festklebt. **(D. R. P. 279 387.)**

Ein künstlicher Mühlstein, der nie geschärft zu werden braucht und sich besonders zum Auflösen der Grieße eignet, erhält als Mahlfläche eine Auflage aus mit bekannten Bindemitteln abgebundenem, gekörntem Porzellanmaterial. **(D. R. P. 293 716.)**

Zur Herstellung von Mühlsteinen, die wetterbeständig und wegen der Verwendung geringer Magnesitmengen billig herstellbar sind, verbindet man die aus Schmirgel, Quarz, Magnesit und Magnesiumchloridlauge bestehende abmahlbare Steinschicht mit der als Ballastdecke dienenden Portlandzementmischung durch eine Zwischenlage von Magnesit, Magnesiumchloridlauge und Holzmehl. **(D. R. P. 295 953.)**

Durch Zusatz von feingepulvertem Wachs, Ceresin, Stearin oder Paraffin kann man einen zur Herstellung künstlicher Mühlsteine für Naßmüllerei geeigneten Kunststeinkörper aus Magnesiumchloridlauge, Magnesia, Quarz, Carborundum und Schmirgel in seinem ganzen Gefüge wasserbeständig machen. **(D. R. P. 317 583.)**

Zur Bindung der Schleifmittelteilchen bei Herstellung künstlicher Schleifsteine kann man sich einer gewöhnlichen Portlandzementmischung bedienen. Besser eignet sich jedoch der Magnesiazement, den man in der Weise verwendet, daß man z. B. 50—80% Schleifmittel und 20—50% Magnesit vermahlt und die Masse für je 10 Tl. Magnesit mit 10 Tl. einer 50proz. Chlormagnesiumlauge vermischt. Jedenfalls ist die Härte und Schärfe der Wetzsteine durch die Menge, Art und Korngröße des Schleifmittels in höherem Maße beeinflußbar als durch die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile. Durch große Festigkeit zeichnen sich besonders jene Wetzsteine aus, die aus Schmirgel und Porzellanmasse hergestellt werden. Man formt **den mit Wasser gewonnenen Brei, nach Entfernung des Wasserüberschusses durch Auflegen auf saugende Gipsscheiben, dichtet die Masse durch Schlagen mit Holzhämmern, trocknet sie langsam an der Luft und brennt sie erst schwach und schließlich stark.**

In D. R. P. 7581 finden sich verschiedene Vorschriften zur Herstellung von künstlichem Marmor, Bau- und Mühlsteinen und von Schleif- und Wetzsteinen. Ein Ansatz für eine Schleif-

steinmasse besteht z. B. aus 235 Tl. Quarzsand oder Schmirgel, 75 Kalkstein, je 30 Galmei und phosphorsaurem Kalk, 4 Feldspat, 1 Flußspat und 75 Natronwasserglas.

Nach D. R. P. 11 507 stellt man künstliche Schleifsteine aus einem Teig her, den man aus 20—70 Tl. Quarzsand, 70—20 Tl. Porphyr, 5 Tl. Feld-, Kalk- oder Flußspat und 5 Tl. Wasserglas anrührt, formt und bei hoher Temperatur brennt. Die porphyrreiche Mischung eignet sich besonders für härteste Müllereiwalzen, die quarzreiche Mischung für härteste Schleifsteine.

Eine andere Vorschrift zur Herstellung von Schleif- und Mahlsteinen geht von einem Gemenge von 10 Tl. gebranntem Bauxit, 2 Tl. Graphittiegelscherben, 1 Tl. Ton und 1 Tl. Leim aus, das in gemahlenem Zustande geformt, getrocknet und bei Weißglut gebrannt wird. (D. R. P. 17 918.)

Über Herstellung künstlicher Schleif- und Mühlsteine aus Mineralpulvern, Asphalt, Schwefel und Schellack siehe D. R. P. 20 744.

Auch ein stark geglühtes Gemisch von Serpentin, Grünstein, Hornblende u. dgl. soll sich nach D. R. P. 24 321 und 24 541 als Ersatz für Schleifsteine oder Schmirgel eignen.

Zur Herstellung von Schleif-, Filter- und Mahlkörpern körnt man 80 Tl. keramische Abfallscherben und verkittet sie mit 20 Tl. Kaolin als Bindemittel. Man kann dieses Verhältnis je nach dem gewünschten Porositätsgrad abändern und auch die Bestandteile je nach dem Zweck gröber oder feiner körnen. (D. R. P. 288 978.)

Zur Herstellung von Schleifsteinen erhitzt Deplanque, Dingl. Journ. 156, 398 ein Gemenge von 1 kg Kautschuk, 250—500 g Schwefelblumen und je nach dem Verwendungszweck Quarz oder Bimsstein oder Schmirgel, verrührt zu einer homogenen Masse und preßt in Formen.

Nach D. R. P. 162 858 werden Kunststeine durch Mischen von Füllstoffen, Öl, fettem Firnis, Fett oder Wachs bei etwa 200° hergestellt, nachdem man das Gemenge der gemahlenen Stoffe vorher als lockere Pulver unter Erwärmung der Luft ausgesetzt hat. Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, daß die zur Erhärtung der Bindemittel führenden chemischen Vorgänge schon vor der Formgebung eingeleitet und soweit durchgeführt werden, als die Notwendigkeit, die Mischung formbar zu erhalten, es zuläßt. Die zähen, festen und wasserbeständigen Produkte können zu Schleif- und Poliersteinen wie auch zu Isolationskörpern verarbeitet werden.

Bei der Herstellung von Schleifkörpern kann man auch das in D. R. P. 182 445 beschriebene Verfahren zur Erzeugung von Schleif- und Druckkontakten benützen. Man ersetzt zu diesem Zwecke in dem Gemenge von Metallpulver und Kohle letztere ganz oder zum Teil durch Carborund u. dgl. und preßt es in einer indifferenten oder reduzierenden Atmosphäre bis zur Bildung von weichem Teerkoks, der den Zusammenhalt der Teilchen bewirkt. (D. R. P. 197 278.)

Messerputzsteine erhält man nach D. R. P. 27 963 durch Pressen und starkes Brennen eines Teiges aus Fürstenwalder Formsand, Schlemmkreide und Wasserglas.

Nach D. R. P. 24 336 überzieh tman zur Herstellung eines Ersatzes für stählerne Holzraspeln den Feilenkern in einer Form mit einem breiartigen Gemisch von Glas- oder Feuersteinpulver, Gips und Chlormagnesiumlösung. Der Forminhalt wird stark gepreßt, worauf man die künstlichen Feilen mit Salzsäure behandelt, die das Feilenkorn bloßlegt.

Als Baustoffmasse für Kunststeine, die nachträglich brennbar sind, oder für Fußbodenbelag eignet sich ein mit Wasser angeteigtes Gemisch von Schleifsteinschlamm, Schmirgelscheibenstaub, Eisenstaub, Kies und Asche zu gleichen Teilen. (D. R. P. 334 230.) Siehe auch [533] u. [678].

677. Schleifscheiben, Schmirgelpapier und -leinen.

Über die Herstellung von Schmirgelsteinen mit Wasserglas als Bindemittel siehe Dingl. Journ. 215, 379.

Zum Befestigen von Schleifscheiben mit Faserstoffunterlage auf Stahlscheiben oder sonstige Metallunterlagen bedient man sich der Klebekraft sehr stark konzentrierten, mehr als 50grädigen Wasserglases, das rasch trocknet und die nicht spröde, feste Verbindung der Schleifscheibe mit der Unterlage bewirkt, wobei außerdem der Vorteil erzielt wird, daß man eine Trennung der beiden Teile durch warmes Wasser leicht bewirken kann. (D. R. P. Anm. K. 54 379, Kl. 22 i.)

Zur Herstellung von Schmirgelscheiben verschmilzt man nach D. R. P. 12 924 77 Tl. Leim mit etwas Wasser, versetzt die Leimgallerte mit einer Lösung von 23 Tl. Tannin in Methylalkohol und verrührt heiß mit Schmirgelpulver, das man vorher auf 105° erwärmt hat. Die Masse wird dann im Ofen bei 105—150° völlig eingetrocknet. Vgl. D. R. P. 11 765.

Eine Masse zum Belegen von Schleif- und Polierscheiben wird nach D. R. P. 89 799 durch Formen eines verkochten Gemenges von je 1 Tl. Leim, Korkspänen, Schmirgel und 0,1 Tl. Sirup herstellt. Vgl. D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 52.

Nach D. R. P. 18 292 mischt man zur Herstellung von Schleifscheiben 100 Tl. Kautschuk, 25 Tl. Schwefel, 450—600 Tl. Korund, Schmirgel oder Flint, preßt in 170—280° warme Formen und erhitzt nach dem Herausnehmen aus der Form nochmals auf 300°.

Über Herstellung von Schleifscheiben aus Kautschuk, Schwefel und Quarz- oder Bimssteinmehl siehe Dingl. Journ. 156, 398.

Die aus natürlichem Material gefertigten Schmirgelscheiben werden nach Techn. Rundsch. 1909, 45 (vgl. auch 1906, 156 u. 1907, 8) aus gepulvertem Schmirgel und einem Bindemittel, z. B. 9 Tl. gebrannter Magnesia und ebensoviel 30gräd. Chlormagnesiumlösung hergestellt. Um dem Material eine gewisse Porosität zu erhalten, die sonst während des Schleifprozesses durch

Glättung der Oberfläche verloren geht, setzt man der Masse außerdem Schweineborsten, vegetabilische Fasern oder Haare zu und erreicht so nicht nur eine größere Festigkeit der Scheibe, sondern durch Verkohlung bzw. Verbrennung des organischen Materials während des Schleifprozesses auch die immer wiederkehrende Bildung neuer Poren. Über die Herstellung eines Schleifmittels aus Borcarbid und Korund finden sich im Original nähere Angaben.

Zur Erzeugung von Schleifscheiben oder Schleifwerkzeugen kann man auch in der Weise verfahren, daß man Schmirgel- oder Carborundkörner durch Überziehen mit Graphit leitend macht, sie dann durch galvanische Metallablagerung fest mit einem Metallkörper verbindet und die Schleifkörner durch Abschleifen oder Anätzen bloßlegt. **(J. Rieder, Z. f. Elektrochem. 7, 775.)**

Zur Herstellung von Schleifrädchen oder anderen Schleifinstrumenten, die ein hartes Bindemittel benötigen, preßt man Carborundum mit einem Bindemittel, z. B. Porzellanmasse, unter hydraulischem Druck, läßt die Rädchen auf Tonunterlagen trocknen und erhitzt sie dann in porösen Tongefäßen im Flammofen mit steigender Flamme etwa 30 Stunden bis nahe zum Sintern der Masse. Man hält dann die Temperatur, wenn das Bindemittel zu schmelzen beginnt, einige Stunden, und läßt langsam erkalten. Die erhaltenen Rädchen sind außerordentlich hart, zeigen reingrüne Farbe und leisten die 3—4fache Arbeit von Korundrädchen. **(O. Mühlhäuser Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 485.)**

Das Brennen der Schleifscheiben, bestehend aus einer innigen Mischung der Schleifkörner mit dem Bindemittel bei hoher Weißglut, erfordert mit Füllen und Abkühlen der Öfen 4—5 Wochen, sie sind demnach wesentlich teurer als die durch bloßes Abbinden der Schleifkorn-Zementmischungen oder durch Vulkanisieren von Kautschuk-Schleifkornscheiben erzeugten Scheiben. Diese Produkte halten naturgemäß, was Güte betrifft, den Vergleich mit den hochgebrannten Schleifscheiben ebensowenig aus wie jene, die man durch Brennen unter Zusatz von Flußmitteln erzeugt. **(F. Bergner, Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, III, 775.)**

Die Ursache des Springens von Schleifscheiben erörtert **W. Hanusch** in **Tonind.-Ztg. 1921, 19.**

Zum Überziehen von ungeleimtem Papier oder Gewebe mit Graphit, Schmirgel u. dgl. passiert man die Bahnen, wie es bei der Darstellung von vegetabilischem Pergament geschieht, durch eine Säurelösung (am besten bestehend aus 2 Vol. rauchender Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser), übersiebt die gelatinierte Oberfläche auf einer oder auf beiden Seiten mit Schmirgel (Graphit), taucht sodann schnell in Wasser, in welchem etwas Soda gelöst ist, um die Säure zu neutralisieren, und trocknet. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 269.)**

Die Herstellung eines wasserdichten Schmirgelpapieres mit Verwendung eines Bindemittels aus Leinöl, Kopal, venezianischem Terpentin, Lack, Kautschuk mit Bleiglätte und Farbstoffen als Zusatz ist in **Dingl. Journ. 1850, I. 466** beschrieben.

Im **Polyt. Zentr-Bl. 1858, 508** berichtet **Fr. Kotzschmar** in eingehender Weise über die Herstellung des Schleif- und Schmirgelpapieres.

Nach einer alten Vorschrift **(Dingl. Journ. 171, 283)** wird Schmirgelpapier hergestellt durch Bestreuen der mit einer Leimschicht versehenen Grundmaterialien (Calico oder festes Papier) mit einem gemahlenen Gemenge von 34 kg Schmirgel, 30 kg Eisenschlacken, 8 kg Sandstein und je 10 kg Glas und Feuerstein. Die Masse reicht für 1000 Bogen.

Nach **Techn. Rundsch. 1906, 156** kann man das Haften des Schmirgelpulvers auf einer Leimunterlage wesentlich erhöhen, wenn man den Leim mit 23% Tannin, gelöst in Methylalkohol, versetzt. Einfacher ist es jedoch, den Schmirgel mit Schellack oder Wasserglas als Bindemittel zu befestigen.

Zur Herstellung von Schmirgelpapier verschiedener Körnung hängt man die mit einem Klebmittel bestrichenen Bogen in einem geschlossenen Raum in verschiedener Höhe auf Bindfäden auf und bläst sodann mittels eines kleinen Ventilators Schmirgelpulver in den Raum ein. Der feinste Schmirgelstaub setzt sich dann auf den oben hängenden Blättern an, der gröbste Staub an den untersten, so daß man so viele Sorten Schmirgelpapier erhält, als Etagen vorhanden waren. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 254.)**

Zur Herstellung von Schmirgel- oder Sandpapier oder Schmirgelleinen verwendet man als Klebstoff die bei der Herstellung von Kautschukregeneratoren nach einem Löseverfahren als Zwischenprodukte entstehende Masse, die aus Kautschukregenerat, Wasser und Lösungsmittelresten besteht. Der Klebstoff ist hitze-, kälte- und wasserbeständig. **(D. R. P. 284 682.)**

Zum Aufkleben von Messingplättchen auf Schmirgelsteine oder auf Holz verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1909, 291** entweder geschmolzenen Schwefel oder einen allerdings nicht lange haltbaren Metallbuchstabenkitt aus 40 g Bleiglätte, 20 g Bleiweiß und so viel Kopalfirnis, bis eine weiche Masse entsteht, oder schließlich eine Lösung von 40 g gepulvertem syrischem Asphalt und 20 g gereinigter Guttapercha in 40 g Schwefelkohlenstoff bzw. 20 g Terpentinöl.

678. Kunststein-(z. B. Steinholz-, Terrazzo-)fußböden (-behandlung).

Die Herstellung eines Kunststeinpflasters für Walzwerke, Schmieden und Metallschmelzen beschreibt **Osten** in **Metalltechn. 1920, 124.**

Über Herstellung eines Werkstattfußbodens aus Teerbeton, den man aus 75 kg Koksstaub und 5 kg Teer erhält, siehe das Ref. in **Seifens.-Ztg. 1912, 962.**

Als säurefester Fußbodenbelag in Fabrikräumen werden mit 4 Tl. Kreosot und 1 Tl. dünnflüssigem Teer imprägnierte Ziegel empfohlen. Die Fugen vergießt man wie bei den Holzklotzpflastern mit Teer, bestreicht mit diesem auch die Oberfläche und bestreut sie dann mit Sand oder hydraulischem Kalk. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, 56.)** Das Verfahren wurde schon in **Papierztg. 1876, Nr. 10** beschrieben.

Nach **Techn. Rundsch. 1908, 315** ist der beste Steinboden für Innenräume ein Zementestrich, der aus einer völlig homogenen Mischung von 1 Tl. Zement, 2 Tl. Sand und der nötigen Wassermenge hergestellt wird, während sich für einen der Witterung ausgesetzten Fußbodenbelag Zement weniger eignet, da der Boden durch die größeren Feuchtigkeits- und Temperaturunterschiede leicht Risse bekommt.

Der mit dem Namen Xylopal-Fußboden bezeichnete Estrich wird nach **D. R. P. 137 732** in der Weise hergestellt, daß man der aus Kalk-, Ziegel- u. Marmorstaub bestehenden Estrichmasse von vornherein Öl zusetzt, um sie in ununterbrochener Arbeit auftragen und glätten zu können. Dieses Verfahren hat auch den Vorteil, daß die Estrichmasse nicht zum Stauben neigt und wegen ihres Ölgehaltes nach der Fertigstellung des Fußbodens leicht geglättet werden kann.

Nach **Seifens.-Ztg. 1918, 508** konserviert man Xylolithfußböden am besten durch öftere Behandlung mit reinem Leinöl, dem man zum Zwecke des besseren Eindringens 10—15% Terpentinöl zusetzt. Nachträglich wird dem Boden mit guter wasserfreier Bohnermasse Glanz und Farbe verliehen. Das Ölen muß 2—4 mal jährlich, das Bohnern 2—4 mal monatlich erfolgen.

Eine Masse, die sich besonders als Fußbodenbelag eignet, erhält man nach **E. P. 4476/12** aus einem Gemenge von 15 Tl. Kokosfasern, 35 Tl. Kalkstein, Quarz oder Granit und 40—45 Tl. Asphalt.

Zur Herstellung eines fugenlosen Fußbodenbelages gießt man eine am Bauplatz bereitete, heißflüssige Masse aus Korkschrot, Pech und Schwefelschlackenstaub (Kunstbims) in der Höhe von 2—4 cm auf die mit einem Harzkitt aus Kolophonium und Sprit gut imprägnierte Betondecke und streicht die Masse ohne eigentliche Pressung glatt. Nach 10—15 Minuten ist die Decke gleichmäßig hart und widerstandsfähig abgebunden und haftet gut an der Unterlage. **(D. R. P. 285 368.)**

Eine Anleitung zur Herstellung von Terrazzofußboden findet sich in **Ziegel, Kalk u. Zement 1910, 22.**

Die Behandlung von Terrazzofußböden beschränkt sich meistens auf das bloße Ölen mit Leinöl oder Leinölfirnis oder mit dünnflüssigem Mineralöl, das man in dünner Schicht auf dem Boden verreibt, doch kann man diesen Steinboden auch ähnlich wie Parkettfußboden mit einer widerstandsfähigen Politur versehen, wenn man nach **H. Brand, Farbe und Lack 1912, 378** eine Bohnermasse aus 50 Tl. fettgrauem Karnaubawachs und 100 Tl. Terpentinöl verwendet. Das Wachs kann auch durch Stearin oder Paraffin ersetzt sein.

Nach **F. Daum, Seifens.-Ztg. 1912, 1045** verschmilzt man zur Gewinnung eines Schleifsteines, der dazu dienen soll, Terrazzoböden glänzend zu machen, 40 Tl. Schellack, 20 Tl. Schmirgelpulver 000 und je 50 Tl. Zinnasche und Schwefelblüte bei gelindem Feuer, läßt erkalten und reibt den Boden mit diesem Steine ab. Schließlich wird mit einer dünnen Lösung von Kolophonium in Alkohol nachgeschliffen.

Siehe auch die Mitteilung von **C. Friedrich Otto** über die Pflege der Terrazzoböden in **Seifens.-Ztg. 1912, 961.** Alle Präparate zur Behandlung der Terrazzoböden bestehen aus Harz oder Leinöllösungen in Benzin oder Terpentinölersatz, da diese den Zementböden eine gleichmäßig glänzende Oberfläche verleihen, rasch trocknen und tief in den Zement eindringen ohne die Oberfläche der Platten schlüpfrig oder schmierig zu machen. Am besten eignet sich eine Mischung aus 90 Tl. rohem Leinöl und 10 Tl. Benzin, während die weitere Oberflächenbehandlung mit naß wischbarer, verseifter Bodencrememasse erfolgt. Zur Erreichung eines schönen Spiegels werden dunkle Terrazzoböden mit Schmirgel, Polierrot, Schwefelblüte, Polierblei- oder Schlangenstein oder Keßlerschen Fluat behandelt, während für helles Terrazzo eine Mischung aus 1 Tl. Kleesalz und 2 Tl. Zinnasche bereitet wird.

Über Herstellung farbig gemusterter Kunststeine, die sich wegen ihrer Härte besonders als Fußbodenbelag eignen, siehe **D. R. P. 266 452.** Das Produkt zeichnet sich durch seine besondere Härte aus, die jene des natürlichen Marmors übertrifft. Der Kunststein kann daher auch als Granit- oder Syenitersatz verwendet werden.

Zur Verbesserung von Zementfußböden läßt man körniges oder pulveriges Eisen, ehe man es der Zementfläche einverleibt, anrosten, mischt es dann mit Zement und bringt es nun auf den Estrich, wodurch der Fußboden seine ihm durch das Eisenmaterial erteilte größere Härte viel längere Zeit behält, als bei Verwendung von unbehandeltem Eisenpulver. Diese Masse soll außerdem so dicht sein, daß sie das Eindringen des Wassers verhindert. **(D. R. P. 294 044.)** Siehe auch **[533]** u. **[676]**.

Zur Herstellung eines Dach-, Fußboden- und Straßenbelages, der unempfindlich gegen Atmosphärilien und widerstandsfähig gegen Wärmeveränderungen ist, preßt man ein Gemisch von gebrannter und gemahlener Kieselgur oder anderen Hohlkörperchen mit Pechmehl in Formen. **(D. R. P. 313 565.)**

Eine umfassende Abhandlung über die Entwicklung der Industrie fugenloser Steinholz- und Asbestfußböden von 1894 bis zur Jetztzeit von **O. Kramer** findet sich in **Baumat.-Markt 11, 1047, 1072, 1091** u. **1122.**

Das Verlegen von Steinholzfußböden auf Betondecken mit Vermeidung der Entstehung und Einwirkung von Magnesiumchloridlaugen bespricht **W. Petry** in **Zement 8, 351.**

Über säure- und chlorfreien Steinholzfußboden siehe **Baumat.-Markt 12, 1527.**

Über Herstellung fugenloser Fußbodenbelagmassen aus Chlormagnesium und Füllstoffen, Seife und Schwermetallsulfaten siehe ferner **Ö. P. 60 261.**

Die Verbindung der nach **D. R. P. 70 796 [666]** hergestellten Steinholzmasse mit einer Betonunterlage bewirkt man mittels einer Mischung von Asphalt und Teer oder Pech und Magnesialyt, das ist ein Gemenge von Kieselsäure, Magnesia und Eisenton. Vgl. **D. R. P. 64 540.**

Das Verfahren des **D. R. P. 260 322 [666]** soll besonders zur Herstellung fugenloser Fußböden dienen. Der Nachteil dieser wie üblich aus gebranntem Magnesit, Holzmehl, Asbest usw. nebst der entsprechenden Menge Magnesiumchloridlösung hergestellten Steinholzmassen beruht vor allem auf ihrer Neigung, als Fußbodenbelag bald rauh zu werden und Staub abzusondern, weil in dem durch rasche Reaktion der Lauge mit dem Magnesit entstehenden harten Gerippe von basischem Magnesiumchlorid unverkittete Zusatzstoffe liegen, die bei Verletzung des Netzes in Staubform frei werden. Nach vorliegendem Verfahren wird dieser Übelstand vermieden und eine innige Verkittung sämtlicher Bestandteile dadurch bewirkt, daß man den Magnesit dem evtl. mit Öl emulgierten Magnesiumchloridgemenge zuletzt zusetzt.

Stein- und Kunststeinoberflächen- und -tiefenbehandlung.

679. Polieren, Schleifen, Ätzen. Transparente Platten.

Kunststein- (Kunstmarmor-)platten, die geschliffen und poliert werden sollen, müssen hart und möglichst porenfrei sein; sie werden zu diesem Zweck durch mehrmaligen Magnesiafluatanstrich gehärtet. **(Tonind.-Ztg. 44, 94.)**

Das Polieren und Schleifen des Marmors ist kurz beschrieben in **Techn. Rundsch. 1905, 649.**

Zum Polieren von Marmor wird die mit Bimsstein sauber abgeschliffene Oberfläche nach **D. Tischl.-Ztg. 1911, 850** nochmals mit feingeschlemmtem Schmirgel nachgeschliffen, dann wird sie mit Wasser befeuchtet und mit Zinnasche poliert. Schließlich wird die Fläche mit einer Lösung von Wachs und Terpentinöl abgerieben. Zwischen die Behandlung mit Zinnasche und Schmirgel kann evtl. noch eine Politur mit geraspeltem Weichblei und Alaun eingeschaltet werden.

Zum Polieren und Glänzendmachen von Marmor verwendet man nach **D. R. P. 158 818** verdünnte 0,1—0,25proz. Säure und sorgt durch ihre ständige Bewegung für sofortige Entfernung der Gasbläschen gleich nach ihrem Entstehen.

Das zum Polieren von Marmor, Granit, Kunststeinen usw. verwendete Polierschwarz besteht nach **Techn. Rundsch. 1912, 491** aus einem innigen Gemenge von feingemahlenem Bimsstein, Ton, Eisenoxyd und geglühtem Schiefermehl, dem man etwa 7% fein pulverisierte Holzkohle und zweckmäßig zur Erhöhung der Polierwirkung etwas Zinnasche und Schwefel zusetzt.

Marmorierte oder einfarbige, glänzende Zementplatten erhält man in der Weise, daß man die erhärteten und abgeschliffenen Stücke zur Ausfüllung der Poren mit Zementbrei verreibt, den man erhärten läßt und abschleift, worauf man Wasserglas aufträgt, trocknen läßt und mit feinem Schmirgel, der abwechselnd mit Wasserglas und Alaun angefeuchtet wird, bearbeitet. Schließlich poliert man die Oberfläche mit Schwefelpulver und Zinnasche, die man ebenfalls mit Alaunlösung befeuchtet. Ebenso verfährt man bei Erzeugung marmorierter Gegenstände aus verschieden gefärbtem Zementteig. **(D. R. P. 27 579 und 28 338.)**

Zum Polieren von Zementkunststeinen wendet man nach **D. R. P. 86 282** besser als reines Wasserglas ein Gemisch von Kalkmilch und Wasserglas an, um ein Ausschlagen des Steines infolge der Bildung kieselsäurehaltiger Krystalle an der polierten Oberfläche zu verhüten.

Zur Erzeugung einer farbigen, glänzenden Politur auf grobkörnigem Kunst- oder Naturstein wird der mit der Politur zu versehende Stein abgeschliffen und mit einem durch Wasserzusatz streichfähig gemachten Gemisch von 1 Tl. Weißkalk und 8 Tl. Erdfarbe bestrichen, wobei das Gemisch in die Poren eindringt und die Oberfläche dünn bedeckt. Nach vollständiger Erhärtung des Anstriches tränkt man den Stein so lange wiederholt mit Kalkmilch, bis er vollständig gesättigt ist. Die Kalkmilch durchdringt den Farbanstrich und schließt die Poren des Steines bis zu beträchtlicher Tiefe. Nach erfolgtem Austrocknen wird die Fläche des Steines in bekannter Weise mit Fluaten nachgehärtet, hierauf wird der Stein fein nachgeschliffen und mit dem Filz bis zu spiegelndem Hochglanz poliert. Diese Politur läßt sich in jeder Färbung herstellen. **(D. R. P. 175 400.)**

Beim Polieren von zementhaltigen Kunststeinen verwendet man als Porenfüller nach **D. R. P. 185 858** das Gemisch einer Erdfarbe mit Spiritusschellacklösung, läßt trocknen und poliert mit Mennige und Leinöl nach.

Nach **D. R. P. 241 458** stellt man ein Poliermittel für Stein, Kunststein, Glas und ähnliche harte Körper her durch Zusatz von Braunstein oder anderen anorganischen Verbindungen mit aktivem Sauerstoff zu gewöhnlichen Poliermitteln.

Zum Abschleifen von Granit nach dem Vergolden der Schrift wird nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 79** am besten die Platte des Tintenfisches (os sepiae) verwendet, die man zu dem Zweck als solche benützt oder in fein vermahlenem Zustande mit einem öligen Bindemittel verrieben anwendet.

Um Tischplatten, Kaminsimse usw. von Marmor oder Schiefer zu ätzen, überzieht man die Platte an den zu verzierenden Stellen mit einem die Zeichnung überragenden Deckgrund, für weißen Marmor bestehend aus 6 Tl. Wachs, 2 Tl. Harz, 2 Tl. dickem Terpentin und 1 Tl. Ultramarin, mittels Terpentinöles flüssig gemacht; für schwarze oder farbige Steine aus 6 Tl. Wachs, 2 Tl. Harz, 2 Tl. dickem Terpentin, 1 Tl. hellem Chromgelb. Man fixiert die getrocknete Zeichnung, radiert sie und faßt dann die mit Grund bedeckten Stellen mit einem Wachsrande ein, übergießt die Stellen mit verdünnter Schwefelsäure, bestehend aus 1 Tl. Säure und 4 Tl. Wasser, spült, wenn die Verzierungen tief genug eingeätzt sind, was sehr rasch stattfindet (etwa in 2 Stunden 4 mm tief), den Gegenstand mit Wasser ab, entfernt den Deckgrund mit Terpentinöl und vergoldet die eingeätzten Verzierungen im Grunde, oder man inkrustiert sie mit einer aus gefärbtem Wachs und viel Schellack enthaltenden Masse. In letzterem Falle wird schließlich auf gleiche Höhe abgeschliffen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1867, Nr. 23.)**

Um dünne Marmorplatten durchscheinend zu machen, werden sie doppelseitig fein abgeschliffen und dann kalt oder heiß, mit oder ohne Druck, mit Lösungen von Paraffin, Schellack, Nitrocellulose oder auch Öl getränkt, dessen Überschuß man nach der Behandlung durch Öllösungsmittel entfernt. Es eignen sich zur Gewinnung derartiger Marmorfenster, die nach diesem Verfahren von **H. Engel** so durchscheinend gemacht werden können, daß darunterliegende Schrift deutlich lesbar ist, natürlich nur weiße oder hellfarbige Marmorarten, doch geben auch dunkle Marmorsorten schöne, für Beleuchtungskörper verwendbare Effekte. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 423.)**

Zur Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit von Marmor- oder Alabasterplatten tränkt man die Platten mit Lösungen von Harzen (Schellack) oder Zellstoffpräparaten (Celluloid) in niedrigsiedenden Lösungsmitteln oder nach dem Zusatzpatent in nichtflüchtigen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (Mineralölen). **(D. R. P. 265 027 und 267 065.)**

Zur Herstellung von lichtdurchlässigen Kunststeinkörpern formt man Alabaster- oder Gipsstückchen mit Zement als Bindemittel und poliert die erhärteten Formlinge. **(D. R. P. 323 081.)**

680. Stein, Kunststein, Sand (Kies) färben.

Über das Färben von Marmor, Zement, kalkhaltigem Kunststein und Mörtelmassen siehe D. R. P. 138 462 u. 135 104.

Das Färben kalkhaltiger Kunststein- oder Mörtelmassen mit organischen Farbstoffen, die mit dem Kalk einen Lack bilden (Alizarin, Alizarinrot, Flavopurpurin u. dgl.) ist in D. R. P. 113 818 (vgl. D. R. P. 139 500) beschrieben.

Über Färben kalkhaltiger Kunststein- oder Mörtelmassen mit fertig gebildeten Farbstoffkalksalzen siehe D. R. P. 133 618; über Färben mit durch Dampf zerstäubten Farbstofflösungen D. R. P. 129 032.

Zum Durchfärben von Marmor bringt man ihn nach D. R. P. 151 227 zunächst in eine leicht verdunstende Flüssigkeit und erwärmt ihn dann in einer Farblösung von höherem Siedepunkt, als ihn die zuerst angewandte Flüssigkeit besitzt. Man tränkt z. B. den Stein mit Benzin und dann mit der erwärmten Farblösung, wobei man den Färbevorgang durch die Temperatur dieser Lösung insofern beschleunigen kann, als man das Lösungsmittel für die Farbe von wesentlich höherem Siedepunkt wählt als jener des Benzins ist.

Nach D. R. P. 158 071 legt man den Marmor in ätherische Lösungen von Metallseifen und behandelt die Stücke mit starken organischen Säuren nach. Die Seifen werden zersetzt, und es scheiden sich Metallniederschläge aus, die die Färbung des Steines bewirken. Man arbeitet z. B. mit einer 30—40proz. Lösung von ölsaurem Kupfer in Terpentinöl, setzt soviel Essigsäure zu, als zur völligen Umsetzung des Kupfersalzes nötig ist, und verwendet die erhaltene Lösung nach dem Anwärmen auf 50—70° direkt zur Behandlung des vorgetrockneten Steines. **(D. R. P. 158 071.)**

Um Marmor haltbar gelb zu färben, bestreicht man die Oberfläche nach R. Weber, Dingl. Journ. 198, 507 mit einer Lösung von neutralem Eisenchlorid in etwa 90proz. Weingeist, dann trocknet man und setzt den bestrichenen Marmorgegenstand der Einwirkung feuchter Luft aus. Hierbei wird das Eisensalz durch den kohlensauren Kalk zersetzt und es scheidet sich fein verteiltes, untrennbar mit den Marmorteilchen verbundenes Eisenoxyd aus, das die Gelbfärbung des Steines bewirkt. Verschiedene Konzentration dieser alkoholischen Eisenchloridlösung und der Zusatz geringer Mengen von Manganchlorür bewirken die Veränderung der Töne, besonders wenn man in letzterem Fall nach der Imprägnation mit Wasser nachbehandelt, das einige Tropfen Ammoniak enthält. Wässerige Eisenoxydulsalzlösungen dringen nur schwierig in den Marmor ein, im Gegensatz zu einer Lösung von übermangansaurem Kali, die 1—2 cm dicke Marmorplatten nach 24 Stunden völlig durchdringt.

Zur gleichmäßigen Färbung von Steinen aller Art werden sie nach D. R. P. 212 874 zunächst mit Lösungen imprägniert, die saure oder neutrale Ammoniak- oder Alkalisalze organischer Säuren, nicht aber Ammoniak in freiem Zustande enthalten. Die getrockneten Steine werden nachträglich mit einer fällenden Salzlösung nachbehandelt, die neutral, sauer oder alkalisch sein kann; die erzielten Färbungen sollen durchaus gleichmäßig sein.

Zur Erzeugung unvergänglicher schwarzer Ätzeffekte auf weißem Marmor führt man eine Magnesiumflamme über die Marmorfläche, wobei dem Kalk zuerst die Kohlensäure entzogen wird und der Sauerstoff verbrennt, wodurch der Kohlenstoff zur Ausscheidung gelangt. Das Verfahren dürfte sich zur Erzeugung unauswaschbarer schwarzer Linien auf nichtgeädertem Marmor oder Kunstmarmor eignen. **(Christomanos, 4. Kongr. f. angew. Chem., Paris 1900.)**

Zum Schwarzfärben von Marmor imprägniert man den Stein nach **Techn. Rundsch. 1906, 558** zuerst mit Gerbsäure oder Tannin in wässeriger Lösung und behandelt mit einer Eisenvitriollösung nach. Man erzeugt also eine Tinte innerhalb der Poren des Steines, doch muß nachträglich die Schwefelsäure des Eisenvitriols sorgfältig ausgewaschen werden, da sie in Wechselwirkung mit dem kohlensauren Kalk den wetterunbeständigen Gips erzeugt. Tiefschwarz ist diese Färbung jedoch nicht und es werden daher für künstlerische Zwecke schwarze Marmor-, Schiefer- oder Serpentinarten verwendet, die man durch geeignete Verkittung auf dem Naturmarmor befestigt.

Über das Schwarzfärben von Kunststeinen mit der kalkechten Farbe Zementschwarz A, die die dreifache Farbekraft einer Probe von kaukasischem Manganschwarz besitzt, siehe **Tonind.-Ztg. 40, 717.**

Nach **Farbenztg. 1913, 579** färbt man Zement- und Kunststeinwaren: Weiß mit Lithopon, Gelb mit Ocker, Terra di Siena oder Bleichromat oder auch mit Pigmentteerfarbstoffen, Rot mit natürlichen und künstlichen Eisenoxydarten, deren Verwendung jedoch große Materialkenntnis voraussetzt. Violette Färbungen können bisher ausschließlich mit den licht- und kalkechten Teerfarblacken hergestellt werden, für Blau verwendet man Ultramarin neben Kalkblausorten und Teerfarbstoffen, für Grün Chromoxyde und für Braun bis Schwarz Manganoxyd, Umbra und Manganschwarz. Grüne Färbungen werden übrigens auch mit alkoholischen Lösungen von Grünspan erzielt, orange Färbungen mit alkoholischer, manganhaltiger Eisenchloridlösung oder mit alkoholischer Safranlösung.

In neuerer Zeit wird der Marmor fast ausschließlich durch Einlegen in die heißen Lösungen saurer Teerfarbstoffe gefärbt. Geeignete Farbstoffe sind z. B. Cyanol extra, Brillantwalkblau B, Lanafuchsin SB, Brillantcrocein M, Säurebraun D, Echtgelb S, Croceinorange X, Säuregrün extra konz., Azoechtviolett 2 R, Nerazin G.

Zur Herstellung einer farbigen Oberflächenschicht auf Kalksandsteinen taucht man diese für wenige Minuten 5—10 mm tief in eine verdünnte Lösung von Eisen- und Kupfervitriol, wobei unter dem Einfluß des Kalkhydrates und -carbonates schwer löslicher Gips und unlösliches Eisen- und Kupferoxydhydrat bzw. basisch kohlensaures Kupferoxyd entsteht. Die zunächst verschiedenfarbigen, einige Millimeter dicken Farbschichten werden dann durch Erhitzen auf schwache Dunkelrotglut in rote und braunrote Töne umgewandelt. **(M. Glasenapp, Tonind.-Ztg. 1908, 1421.)**

Zum Färben natürlicher Steine tränkt man sie beispielsweise unter Benutzung von Vakuum und Druck mit einer wässerigen Lösung von Kaliumchromat und entfernt das Wasser durch Trocknung im Vakuum. Man tränkt den Stein dann weiter mit einer Lösung von Bleiacetat in Alkohol und entfernt auch den Alkohol. Imprägniert man nunmehr den Stein im Vakuum mit Wasser, so treten die trockenen Salze in Wechselwirkung, und es entsteht im ganzen Stein und nicht wie sonst, bei Anwendung der wässerigen Lösungen der Bestandteile nur an der Oberfläche, gelbes, chromsaures Blei. **(D. R. P. 162 560.)**

Das Färben von Steinen und Kunststeinen mit Metallsalzen, wie schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd usw.; mit deren Lösungen man die Steine überstreicht, ist schon in **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1856, 38** beschrieben.

Um Stein- und Kunststeinflächen farbaufnahmefähiger zu machen bzw. zur Herstellung von Verblendfarben schließt man gemahlenen gebrannten Ton mit Salzsäure auf, entfernt die Chlorverbindungen durch Waschen mit Wasser, mischt das Pulver mit 25% Zement und so viel Wasser, daß ein Brei entsteht, und trägt diesen, der eine große Menge aktiver Kieselsäure enthält, auf die zu färbenden Kunststeine auf. **(D. R. P. 156 597.)**

Um Sand zu färben wäscht man das Rohmaterial nach **Techn. Rundsch. 1908, 702** zunächst mit Salzsäure völlig weiß und verrührt den gewaschenen, getrockneten Sand mit der alkoholischen Lösung eines Teerfarbstoffes unter Zusatz von Kolophonium, Dammar oder einem anderen Harz. Weniger leuchtende Farben erhält man durch Beimengung von Mineralfarben, z. B. Englischrot, Ultramarin, Ocker u. dgl., außerdem tritt bei Anwendung dieser Farben leicht Entmischung ein. Man kann auch in der Weise vorgehen, daß man feinstes Holzmehl mit einem Teerfarbstoff färbt und dieses Pulver mit dem gewaschenen Sande vermischt.

Am besten färbt man Quarzsand mit Azofarbstoffen in der Weise, daß man 100 Tl. Quarzsand in eine Lösung von 1,23 Tl. β-Naphthol als Natriumsalz in 25 Tl. Wasser gut verrührt und nun unter fortgesetztem Rühren in feinem Strahl eine Diazobenzolchloridlösung zufließen läßt, die man durch Vereinigung einer Lösung von 0,9 Tl. salzsaurem Anilin und 0,8 Tl. 21grädiger Salzsäure in 3000 Tl. Wasser mit einer Lösung von 0,5 Tl. Natriumnitrit in 2 Tl. Wasser bereitet. Man wäscht dann den Sand, wenn die Farbstoffbildung beendet ist, in fließendem Wasser, bis der Ablauf farblos erscheint, und trocknet das intensiv und dauerhaft gefärbte Sandmaterial. **(R. Möhlau, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 255.)**

Zur Herstellung von wetterbeständigem, farbigem Kunstkies preßt man ein Gemisch von Sand, Zement und Farbkörpern zu kiesähnlichen abgerundeten Erzeugnissen. **(D. R. P.**

217 064.) Nach dem Zusatzpatent erhält man wetterbeständigen farbigen Kunstkies dadurch, daß man kleine Steinchen oder gebrannte Tonkörperchen mit einem farbigen Mörtelüberzuge versieht. **(D. R. P. 234 624.)**

681. Stein und Kunststein metallisieren.

S. a. [579 ff.].

Zur Metallisierung der Oberfläche von porösen Gegenständen wird nach einem Verfahren von **P. Marino** der zu metallisierende Gegenstand zunächst durch Eintauchen oder Auftragen mit einer Schicht aus einer Mischung von 1 Tl. kieselsaurem Natron (spez. Gewicht 1,27) und 2 Tl. Wasser, dann mit einer weiteren Schicht aus gleichen Teilen kieselsaurem Natron und Wasser überzogen. Nach erfolgtem Trocknen wird zweimal hintereinander mittels einer Bürste zuerst eine mit einem Zusatz von Ammoniumfluorid versehene Chlorsilberlösung und dann eine Hydrazinlösung aufgetragen, die das Silberchlorid zu metallischem Silber reduziert und eine dünne gleichmäßige Haut auf der Oberfläche bildet. Man behandelt die Gegenstände nun mit rotierenden Bürsten, deren Borsten aus Messing, Zink oder dgl. bestehen, worauf sie der Elektrolyse zugeführt werden. **(Elektrochem. Zeitschr. 1917, 164.)**

In **Elektrochem. Zeitschr. 18, 178** beschreibt **G. Strahl** die Metallisierung von Kunststeinerzeugnissen auf galvanischem Wege. Nach einer kurzen Besprechung der üblichen Methoden zum Leitendmachen der Kunststeine mit Graphit oder seinem Gemenge mit Paraffin, beschreibt der Verfasser die Metallisierung der Kunststeine durch Bestreichen mit einem dickflüssigen, ölfreien Kopallack, Aufstreuen von Metallpulver und Polieren der völlig getrockneten Oberfläche mit einem runden Pistill. Der Metallniederschlag wird dann mit einer Quecksilberchloridlösung bestrichen, worauf man die Oberfläche bis zur Erzielung einer völlig gleichmäßigen zusammenhängenden Schicht mit einer Bürste bearbeitet. Auch mit einer Mischung von Birkenäther, Asphalt, Petroleum und Goldgraphit läßt sich durch Einbrennen der Schicht in der Muffel bei etwa 200° eine leitende Metalloberfläche herstellen. Den Goldgraphit erhält man durch Vermischen einer Lösung von 10 g Cyankalium und 2 g reinem Gold in 500 ccm Wasser mit 1 kg chemisch reinem Graphit und Brennen der Masse im Muffelofen bei 600°. Erwähnt sind auch die Prozesse der Schaffung einer leitenden Schicht durch Kohlenstoff, ferner sind Angaben gemacht über die eigentliche galvanische Metallisierung der so vorbereiteten Gegenstände.

Über Herstellung von galvanisch mit Metallen überzogenen Asbestplatten siehe **D. R. P. 64 824.**

Um Asbestzementplatten oder Kunststeine vor Aufbringung eines galvanischen Metallüberzuges leitend zu machen, setzt man der Masse nach **D. R. P. 267 125** während der Herstellung Graphit oder Metallpulver zu, die mit abgebunden werden und so die ganze Masse elektrisch leitend machen. Auf diese Art kann man galvanoplastisch mit Metallen überzogene Kunststeinplatten für Küchen, Badezimmer oder auch reliefartige Platten oder patinierte Dachbekleidungsplatten herstellen, die dann auf Gebäuden als Ersatz der alten oxydierten Kupferplatten dienen können.

Zur Bekleidung künstlicher oder natürlicher Steinmassen mit einem metallischen Überzug bedient man sich einer Suspension feiner Metallpulver in Wasserglaslösung, trocknet nach jedem Anstrich bei 200—300°, wiederholt das Verfahren, bis der Überzug die gewünschte Stärke erreicht hat und behandelt schließlich wie üblich mit schwacher Säure nach. Man kann so Asbest-Zementschieferplatten das Aussehen von Kupfertafeln und wesentlich höhere Haltbarkeit verleihen, die sich besonders in der Widerstandsfähigkeit des Materials gegenüber Temperaturschwankungen und der Einwirkung schwacher Alkalien oder Säuren äußert. **(D. R. P. 295 607.)**

Das Überziehen von Zement-Kunststein oder Betonröhren mit Metallen mittels der Schoopschen Metallspritzpistole ist in **Zement 8, 8** beschrieben.

Zur Auskleidung von Beton- bzw. Zementgefäßen mit doppeltem Metallüberzug schafft man für den mit dem Beton in Berührung tretenden Teil eine Mantelschicht aus Eisen oder einem anderen geeigneten Metall und für den mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Überzugsteil eine Schicht aus Aluminium und vereinigt beide Überzüge in der Weise, daß man sie nach dem Spritzverfahren nacheinander aufbringt. **(D. R. P. 282 876.)**

Zur Herstellung eines dichten Metallüberzuges auf Kunststeinen jeglicher Art preßt man in die Oberfläche des Gegenstandes eine aufgestreute Schicht von verschieden weichen Metallpulvern oder Legierungen in Pulverform, deren Einzelteile kugelige oder zackige Form haben, mit einer geringen Menge Graphit gemischt, während der Formung oder Pressung des Materiales ein und erhält so wetterbeständige, wasserundurchlässige, metallisierte Geräte, Platten, Steine oder Röhren, die je nach dem Metall auch säurefest sind und den Vorteil besitzen, sich verlöten zu lassen. Man kann so dichte Asbest-Zementschieferdächer mit Bleibelag herstellen oder auch Geräte für die chemische Industrie oder Badewannen, Spültische, Eisschränke, elektrische Sicherungen u. dgl. metallbelegte Waren schaffen. **(D. R. P. 288 435.)** Nach dem Zusatzpatent brennt man auf die nach dem Hauptpatent erzeugte Metallpulverschicht einen Email- oder leichtflüssigen Glasurüberzug auf. **(D. R. P. 332 633.)**

Nach der näheren Beschreibung, die **H. Welte** bzw. **Schonlau** in **Tonind.-Ztg. 40, 645** bzw. **48, 1002** bringen, ist es wesentlich, das, evtl. mit Graphit gemischte Metallpulver so auf die

Oberfläche der Kunstmasse aufzusieben, daß bei der nachfolgenden starken Pressung eine einheitliche gleichmäßige Schicht entsteht, die sich mit dem Untergrund fest verbindet und auf dem Kunststeinprodukt die metallähnliche Oberfläche erzeugt. Vgl. **Elektrochem. Zeitschr. 26, 103.**

Zum Metallisieren von Natur- und Kunststeinen bestreut man ihre Oberfläche mit Pulvern weicher Metalle (Blei, Zinn, Zink, Aluminium) unter Zusatz von etwas Graphit und vereinigt die Pulver durch Reiben, Streichen und Drücken zu einer zusammenhängenden Schicht. **(D. R. P. 325 293.)**

Für besondere Apparaturen (Rekuperator für Keßler-Konzentrationsapparate) werden Lavasteinplatten vollständig mit säurebeständigem Metall oder Quarzglas überzogen. Die Beschreibung des Verfahrens findet sich in **D. R. P. 309 153.** — Vgl. **[85].**

Zur Vergoldung von Grabsteininschriften bestreicht man die Buchstaben nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 1912, 159** ohne besondere Rücksicht auf die Konturen zu nehmen, zweimal mit Anlegeöl (Mixtion), vergoldet nachträglich, abermals ohne die Umrisse genau einzuhalten, läßt zwei Tage trocknen, bedeckt die Platte 1 Stunde lang mit einem feuchten Tuch und stößt alles Überflüssige der Masse mit einem scharfen Spatel ab. Die Vergoldung hält nur, wenn die Umgebung genügend Raum für Ausscheidungsprodukte des Zementes bietet; auf Betonflächen, die vollständig mit Ölfarbe überzogen sind, kann die Schrift ebensowenig halten, wie wenn die Mauer feucht wäre, da die Ausblühungen an den vergoldeten Stellen zuerst auftreten. Ähnlich verfährt man beim Vergolden von Schriftzeichen auf Marmor.

682. Stein und Kunststein glasieren, bemalen, marmorieren, anstreichen usw.

Man bezeichnet, namentlich in der Zement-Dachsteinindustrie häufig eine auf die Platte aufgetragene Farbschicht als Glasur, obwohl sie ohne Anwendung von Hitze, z. B. durch bloßes Aufsieben und Befestigen eines Gemenges von Zement mit kalkechter Farbe erzeugt wird. Daneben gibt es jedoch auch eingebrannte Glasurschichten von hoher Haltbarkeit. — S. a. **[557].**

Ein säurefester Überzug auf Rohren oder Steinen besteht aus einem Gemenge von geschmolzenem Schwefel und Graphit, das man aufstreicht und mit dem bestrichenen Körper unter die Schmelztemperatur des Schwefels erhitzt. **(D. R. P. 153 637.)**

Feuchtigkeitsbeständige Kalksandsteine erhält man durch Glasieren der gehärteten Formlinge und folgendes Brennen, wodurch die Glasur mit dem schmelzflüssigen Kalksilicat verbunden wird. **(D. R. P. 158 615.)**

Zur Herstellung von sandsteinähnlichen Verblendflächen an Bausteinen bringt man auf diese ein Gemenge nicht brennbarer und harter brennbarer Stoffe wie Kohle auf, das sich beim folgenden Brennen fest mit dem Stein verbindet und Vorsprünge bildet bzw. verbrennt und auf der Steinoberfläche Vertiefungen hinterläßt. **(D. R. P. 182 613.)**

Im **Baumat.-Markt 12, 1555** beschreibt **H. Scholz** die Herstellung und Eigenschaften der von **Weidthaler** erfundenen Glasurzementplatte, die für alle Arbeiten, die bisher mit gebrannten Platten ausgeführt wurden, tauglich und dabei erheblich billiger sein soll als diese.

Zur Herstellung glasierter Betonkörper stellt man den Beton mit Schotter aus Basalt oder anderen leicht schmelzbaren Gesteinen her oder versieht den Körper mit einer derartigen Putzschicht, legt dann nach der Formung und Erhärtung die Oberfläche des Körpers frei und schmilzt die vorstehenden Gesteinskörner evtl. unter Zusatz von Flußmitteln durch eine darüberhin bewegte Wärmequelle zu einer Glasurschicht zusammen. **(D. R. P. 300 396.)**

Zum Glasieren von Asbest-Zementplatten entwässert man sie zunächst in gespanntem Zustande durch starke Erhitzung, kühlt sie dann auf 70—100° ab, legt sie kurze Zeit in ebenso warme Seifenlauge und bewirkt so die Bildung einer wasserunlöslichen Kalkseife, die die Hohlräume der Platten ausfüllend ihnen besondere Festigkeit verleiht. Nach einer Abänderung des Verfahrens belegt man die Platten vor der Entwässerung mit Glasurmasse, schmilzt diese dann ein und behandelt nunmehr erst, um den Platten die frühere Härte und Festigkeit wiederzugeben, mit Seifenlauge. **(D. R. P. 313 594 und 313 939.)**

Zementüberzüge auf Gipsgegenständen oder Gipsüberzüge auf Zementgegenständen kann man nach **D. R. P. 77 356** unter Anwendung gewisser Salze herstellen, die wie beispielsweise Kaliumsulfat und -carbonat, Salmiak, Ätzkali oder kohlensaures Ammoniak die Eigenschaft haben, mit Gips, ebenso wie auch mit Zement zu erhärten, das Abbindevermögen beider zu beschleunigen und zugleich Bindemittel zwischen Gips und Zement zu sein.

Zur Vorbereitung von Zementwaren oder -oberflächen für stereochromatische Bemalung **(Bd. III [201])** überstreicht man die Gußstückform mit einem Gemenge von 30—50% Zement und 70—50% Bimssteinsand, stampft die Masse aus 33% Zement und 66% grobem Sand ein, hält die Stücke nach Entnahme aus der Form einige Tage feucht, wäscht die Oberfläche vor der Bemalung mit verdünnter Salz-, Phosphor- oder Flußsäure ab und tränkt die Stücke nach dem Trocknen mit Wasserglas. Die Malerei wird durch Aufspritzen einer 2proz. Wasserglaslösung fixiert. **(D. R. P .29 670.)**

Nach **D. R. P. 269 181** behandelt man Reklamebuchstaben und ähnliche aus Zement, Asbest und Glimmerschiefer gebildete Gegenstände vor dem Aufbringen der Lackfarbe zur Aufrauhung in einem Salzsäurebad.

Die Ausführung von Malereien auf Kalksandsteinflächen beschreibt **E. Schleier** in **Tonind.-Ztg. 40, 37.**

Um in Kunststeinmassen die eigenartige feine Strichzeichnung hervorzurufen, die dem Material den Charakter der Naturprodukte verleiht, setzt man ihnen vor dem Erhärten gewisse chemische Stoffe zu, die in der ganzen Masse gleichförmig verteilt sind und nachträglich mit anderen auf den fertigen Stein aufgebrachten Stoffen unter Farbenerscheinung reagieren. Die feine Äderung von Kunstmarmor kann beispielsweise hervorgebracht werden, wenn man auf die mit Eisenvitriol versetzte, erhärtete Masse mit Galläpfeltinktur oder Tanninlösung die feine schwarze Äderung zeichnet, während durch Betupfen mit einem, mit dieser Lösung getränktem Schwamme besondere flocken- oder körnerartige Verzierungen hervorgebracht werden. Diese Methode der Behandlung ergänzt häufig die gröbere Marmorierung, die man schon vorher durch Einbetten größerer anders gefärbter Partien in die zu gießende Masse hervorgebracht hat. Je nach dem Material des Kunststeines sind natürlich die Lösungen, die man der Masse zusetzt, bzw. jene, mit denen man malt oder zeichnet, verschieden. (**Techn. Rundsch. 1908, 250.**)

Zum Färben und Marmorieren von porösem Kalkstein werden die Gegenstände nach **D. R. P. 82 451** zunächst an verschiedenen Stellen mit reservierenden Mitteln abgedeckt und dann nacheinander in mehrere färbende Metallsalzlösungen getaucht; schließlich entfernt man die überflüssige Färblösung durch Abspülen mit warmem Wasser. S. a. **[654]**.

Nach **D. R. P. 158 267** behandelt man die Kunststeinfläche zur Erzeugung von Marmorierungseffekten zunächst mit einer ammoniakalischen Metallsalzlösung und hierauf mit einer neutralen Alkalisalzlösung. Vgl. **D. R. P. 155 618:** Verfahren zum Tränken der Steine mit gefärbtem Öl unter Abdeckung der nicht zu marmorierenden Stellen mit einem Gemisch von Talg und Stearinsäure. Ein genügend festhaftendes, aber doch durch kräftiges Wischen entfernbares Deckmittel wird durch Verschmelzen von 1 Tl. Stearinsäure und 3 Tl. Rindertalg hergestellt.

Zum Verputzen von Zement-, Traßmörtel oder Betonflächen behandelt man das Gemisch von Mörtel und Beton mit Metall oder Erz nach völliger Erhärtung der Flächen mit Metallsalzlösungen und erhitzt sodann, wodurch die ursprünglichen Farbentöne abgeändert und marmorartige Flächenbilder erzielt werden. (**D. R. P. 309 864** und **316 243.**)

Ein haltbarer Ölanstrich auf Zementmörtelputz kann nach **Keim** dadurch erzielt werden, daß man die Fläche vorher, ehe der Ölanstrich gegeben wird, 3—4 mal mit Essigsäure überstreicht.

Anstriche auf Sandstein dürfen das feine Korn des Materials nicht verdecken. Man verwendet daher, wenn ein Schutzanstrich aufgebracht werden soll, z. B. die Lösung eines Gemenges von geschmolzenem Paraffin in Terpentinöl und Speckstein in Halböl, das man mit dünnem Luftlack verdünnt und evtl. mit Ocker gelb färbt.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 990** werden Steinplatten, die an Stelle von Schiefertafeln als Wandtafeln zum Beschreiben mit Kreide dienen sollen, zunächst mit Leinölfirnis, mit oder ohne Zusatz von Terpentinöl angestrichen und getrocknet. Nach etwa 28 Stunden wird mit einer mageren Ölfarbe aus Rebenschwarz, feingemahlenem Schiefer und so viel Leinölfirnis und Terpentinöl angestrichen, daß eine gleichmäßig glatte und matte Fläche resultiert. Ein Schmirgelzusatz ist von Vorteil. S. a. **Bd. II [183]**.

Um auf unglasierten Tonwaren mit Tinte schreiben zu können, tränkt man sie mit durch Säurefällung aus Milch gewonnener Molke und trocknet. (**D. R. P. 22 313.**)

Ein Verfahren zur Übertragung ineinanderlaufender Farbenschichten auf Wandverkleidungen mittels eigener Stempel ist in **D. R. P. 296 386** beschrieben.

Über ein Verfahren, Lichtbilder auf lithographischen Steinen herzustellen, siehe **Dingl. Journ. 150, 280.**

Die heliographische Gravierung auf Marmor und lithographischen Steinen beschreibt **Niépce** (St. Victor) in **Dingl. Journ. 143, 123.**

Über plastische Photographie auf Stein siehe **Gießendorff, Polyt. Notizbl. 1866, Nr. 18.** Vgl. **Dingl. Journ. 182, 153.**

Die Darstellung photographischer Porträts auf einer hohlen Krystallkugel ist in **Dingl. Journ. 143, 156** beschrieben. S. a. **[598 ff.]**.

683. Stein- und Betonwerkstück-Schutzimprägnierung, allgemein.

Die Zerstörung des Betons wird nahezu ausschließlich durch Wasser bewirkt, so daß als Schutzmittel nur wasserundurchlässige Überzüge in Frage kommen, die aber selbst wieder in keine Wechselwirkung mit den Bestandteilen des Betons, namentlich mit seinem großen Kalkgehalt treten dürfen. Im allgemeinen soll eine Betonschutzfarbe, wenn sie Leinöl enthält, nicht auf kalkhaltige Betonsorten aufgestrichen werden, sondern nur als Schutzschicht für ganz reinen Zementsandbeton dienen. Jene Betonschutzfarbe wird auch die beste sein, die die beste Holzschutzfarbe ist. (**E. E. Warer** und **S. M. Schott**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 733.**)

Lack- und Ölfarbenanstriche sind ungeeignet, um Zement wasser- und feuchtigkeitsbeständig zu machen, ebenso wirkungslos sind Seifenlösungen mit Alaun und die verschiedenen Leim- und Caseinpräparate, dagegen sollen sich Paraffinlösungen und Asphaltkompositionen bewährt haben. (**S. Seligmann, Farbenztg. 18, 799.**)

Über Bindung zwischen Asphalt und Beton siehe **Tonind.-Ztg. 38, 581 u. 1719.**

Um Betonbauwerke wasserdicht zu machen empfiehlt sich, eine sorgfältige, in mehreren Schichten aufzubringende Abdeckung mit Asphaltfilz und deren Tränkung mit Teer, doch ist es unumgänglich nötig, daß das zu behandelnde Objekt vorher gut entwässert wurde. Sonst geben

auch gewisse Beimengungen, deren Zusatz der Menge nach jedoch sehr sorgfältig bemessen sein muß, gute Resultate. Im übrigen können Zusätze jeder Art dann gespart werden, wenn das Mischungsverhältnis der Betonmasse selbst richtig bemessen wurde und auch ein Überzug vermag nur bei einem Mauerwerk sichere Abdichtung zu bewirken, das durch richtige Setzung und Beanspruchung gegen Rissebildung geschützt ist. Betonmauerwerk unter Wasser vermag sich nur selbst zu schützen, Überzüge, die mit dem Pinsel aufgetragen werden, haben gar keinen Wert. (**Tonind.-Ztg. 38, 1646,** daselbst auch die Literatur über dieses Thema in derselben Zeitschrift ab 1901.)

Das sicherste Mittel zur Erzielung wasserdichter Betonflächen bietet das Einschlämmen des Zementes, das in der Weise erfolgt, daß man die Flächen annäßt, mit Zementbrei bestreicht und diesen mit einer weichen Bürste in die Poren einreibt, bis sie völlig ausgefüllt sind. Gegenüber diesem einfachen Wege bieten, wie Versuche mit Mischungen 1 : 1 bis 1 : 6 ergaben, alle anderen Mittel, besonders jene des Zusatzes von Schmierseife und Öl im Verhältnis 1 : 3 oder Ceresit oder Aquabar gar keine Vorteile. (**Portlandzem.-Ind. 1, 328;** vgl. **Zentralbl. d. Bauverwalt. 1912 Nr. 80.**)

Öle wirken auf Zementmörtel um so nachteiliger ein, je poröser er ist, je leichter also die Öle in den Mörtel einzudringen vermögen. Man kann daher ölbeständige Zementmörtel, z. B. auf 1 Tl. Zement und 1 Tl. Sand in der Weise herstellen, daß man durch sorgfältiges Naßhalten des Mörtels gute Erhärtung in dichter Form bewirkt. In dieser Weise müssen z. B. Maschinenfundamente, die der Einwirkung der Schmieröle ausgesetzt sind, hergestellt werden. Unter den einzelnen Ölsorten ist Erdöl dem Zement und Beton am wenigsten schädlich, dann folgt Vulkanöl und schließlich das Rüböl, das in kurzer Zeit die Zerstörung des Mörtels bewirkt. Es werden demnach Beton und Eisenbetonbehälter ohne besondere Schutzmittel, also in unimprägniertem und unbekleidetem Zustande, nur durch fette Öle zerstört, die beim Ranzigwerden freie Fettsäuren bilden, dann durch Aufnahme des Kalkes Kalkseifen erzeugen und das Gefüge des Zementes lockern. Mineralöle schädigen den Zement in keiner Weise. (**D. Bauztg., Mitt. 9, 88.**) Vgl. **Schumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 426.**) Vgl. **[633], [643 ff.].**

Trotzdem empfiehlt es sich um Beton mineralöldicht zu machen, die Betonfläche nach **F. P. 452 185** mit einem heißen Gemenge von Gelatineleim (1 : 4 Wasser) mit 0,1 Tl. Glycerin zu überstreichen und die Schicht nachträglich mit Formaldehyd zu festigen.

Wirklich säurefeste Betonwaren gibt es nicht und kann es auch wegen der Natur des Ausgangsmateriales niemals geben, so daß man sich mit Überzügen und Anstrichen behelfen muß. Ein solcher Goudronanstrich bedarf der öfteren Erneuerung, so daß in der Wahl dieser Anstrichmassen noch zahlreiche Verbesserungen möglich sind. Vielleicht würde sich nach **A. Offenbach** ein Lack eignen, wie man ihn für die photographischen Entwicklerschalen verwendet. (**Tonind.-Ztg. 39, 734.**)

Zur Oberflächenbehandlung des Betons für chemische Fabrikanlagen, besonders wenn er zur Herstellung von Vorratsräumen für Bisulfat, für Gebäudefundamente in säurehaltigem Wasser, Erdöltanks usw. dient, arbeitet man entweder mit der sog. Membranmethode, bei der man bituminöse Stoffe zusammen mit geeigneten Textilmaterialien verwendet, oder man imprägniert die Flächen mit saurem Harz, das mit dem Kalk des Betons eine Verbindung eingeht, oder behandelt mit einem neutralen Kohlenwasserstoff, seifenartigen Pasten oder trockenen Pulvern, die den Beton festigen sollen, oder überzieht ihn schließlich durch Spritzen oder Anstreichen mit Silicofluorid oder Lösungen, die miteinander reagierend einen porenfüllenden Niederschlag bilden. (**Chem. Zentr.-Bl. 1919, IV, 405.**)

Siehe auch **[85], [489]** über säurefeste Behälter, ferner **Bd. II [81], Bd. III [209]** u. **Register.**

684. Asphalt-, Teer-, Pech-, Erdölproduktüberzüge.

Um Sand- und andere poröse Steine fest und undurchdringlich zu machen, werden die Steine (Sand-, Ziegel-, Bausteine) bei 130° getrocknet und dann 8 Stunden in auf 130° erhitzten Steinkohlenteer eingetaucht. Die mürbsten Steine werden durch dieses Verfahren so hart, daß sie sich kaum mit dem Hammer zerschlagen lassen; Ziegel- und Backsteine werden schon durch vierstündiges Einlegen in auf 70° erhitzten Teer fest und undurchdringlich. (**Dingl. Journ. 119, 317** und **131, 80.**) Vgl. **[645].**

Um Sandstein oder andere poröse Steine fest und undurchdringlich zu machen, schlug schon **Badon in Polyt. Notizbl. 1851, Nr. 1** vor, den auf 160° erhitzten Stein während 8 Stunden in ebenfalls 160° heißen Steinkohlenteer zu tauchen.

Betongefäße lassen sich zur Aufbewahrung von ammoniakalischen Flüssigkeiten verwenden, wenn man sie mit einem dreifachen Anstrich von rohem Gasteer versieht. Der erste Anstrich soll, damit er besser in die Innenwandungen eindringt, mit 10% Terpentinöl verdünnt werden, worauf man trocknen läßt, und dann erst die beiden anderen Anstriche aufbringt. (**F. W. Frerichs.**) Derart imprägnierte Stücke zeigten nach sechsmonatiger Lagerung in stark alkalischen Lösungen keine Schäden. (**Chem.-Ztg. 1922, 655.**)

Zur Herstellung wasserdichter Steine bringt man die gebrannten oder ungebrannten Formstücke z. B. aus Ätzkalk und Ton oder auch poröse Natursteine in heißen Teer oder Asphalt und erreicht so besonders große Festigkeit der präparierten Baumaterialien. (**D. R. P. 22 276.**) Die Beschreibung des analogen v. Berkelschen Verfahrens findet sich in **D. R. P. 11 115.**

Die Konservierung von Baumaterialien, Fassaden usw. mit Wasserglas und Teer (letzterer zweckmäßig im Gemenge mit $1/4$ seines Gewichtes Eisenoxyd) beschreibt **Kuhlmann** in **Dingl. Journ. 169, 297.** Vgl. **v. Olfers, Dingl. Journ. 176, 229.**

Kalksandsteine werden, um sie wasserdicht zu machen und Säurebeständigkeit zu erzielen, nach **D. R. P. 181 644** mit Asphaltbelag versehen und dann gedämpft.

Ein Auskleidungsmaterial für Betonbehälter besitzt die Form von Platten, die aus zwei festverbundenen Schichten von physikalisch gleichen oder ähnlichen Eigenschaften bestehen, von denen aber die mit der Betonmauer in Berührung kommende, aus alkalibeständigen und die innere aus säurebeständigen, schmelzbaren, organischen Stoffen gebildet ist. Es wird dadurch unnötig, die Behälter vor Aufbringung der Auskleidung zu trocknen; man kann diese alkalibeständige Zwischenschicht sogar gleichzeitig mit der Herstellung des Betonkörpers an diesem befestigen, wodurch Zeit und Arbeit gespart werden und eine dauerhafte Verbindung auch ohne mechanische Befestigungsmittel gewährleistet ist. Die alkalibeständige Schicht besteht aus Asphalt, Guttapercha, Wollfett (dem man mit Natronlauge die verseifbaren Bestandteile entzogen hat) und Talkum, die säurebeständige Schicht aus einer Schmelze von Manilakopal, hochsiedendem Holzpech, eingedicktem Leinöl und Talkum. **(D. R. P. 271 247.)**

Jene innere namentlich für Brauereigefäße bestimmte Auskleidungsmasse aus 8—10 verschieden schmelzbaren Stoffen, wie Pech, Asphalt usw. zusammengesetzt, heißt Ebon und stellt ein absolut alkalibeständiges Material her, das so fest am Zement haftet, daß beide nur durch Wegmeißeln trennbar sind. Weiteres über Gärgefäße aus Eisenbeton und aus emailliertem Eisen sowie aus innen versilbertem Eisen siehe in den Arbeiten von **P. Roland, Allg. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 41, 619** und **F. Schönfeld, Wochenschr. f. Brauerei 30, 583.** Vgl. **Bd. IV [432].**

In **Tonind.-Ztg. 38, 581** empfiehlt **Frank** ein besonderes Verfahren der Asphaltierung, um Beton säurefest zu machen. Man mischt nach diesem Vorschlage Asphalt in irgendeinem Verhältnis mit dem Beton, stampft die Mischung ein, entfernt dann an der mit Asphalt zu versehenden Fläche die Zementhaut mechanisch und trägt nun den Asphalt flüssig auf. Es sollen dann die im Beton vorhandenen Asphaltkörner mit der Deckschicht zusammenschmelzen, so daß diese tatsächlich fest mit dem Beton verankert ist. Nach **F. Wecke, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 350** dürfte es jedoch nicht so einfach sein, die durch die Asphaltkornbeimischung sich ergebende Verminderung der Festigkeit des Betons zu beheben.

Ein Verfahren zur Herstellung einer feststehenden, gegen Wasserdruck, chemische und mechanische Einwirkung widerstandsfähigen Schicht auf Kunststein oder Beton ist durch Verwendung eines mit Asphaltbrocken gemischten, Mörtels gekennzeichnet, der nach dem Erhärten oberflächlich abgekratzt wird, worauf man die Asphaltteile durch ätherische Öle erweicht oder erwärmt und so eine zusammengeflossene homogene Asphaltschicht erhält. **(D. R. P. 284 925.)** Nach dem Zusatzpatent verbindet man die noch formbare Mörtelschicht des Mauerwerkes mittels einer zweiten Mörtelschicht mit einem Papierblatt, auf dem durch einen Klebstoff Körner aus Asphalt oder Formkörper befestigt sind, entfernt nach dem Abbinden des Mörtels Papier und Klebstoff durch Abweichen und überzieht die Oberfläche, die nun nicht weniger, aber auch nicht mehr Haftkörper enthält, als für die Befestigung der Schutzschicht nötig sind, mit einer Schutzschicht. Die die Haftkörper enthaltende Mörtelschicht wird in ihrer Festigkeit durch jene Haftkörper nicht wesentlich geschwächt; es entfällt ferner das zur Bloslegung der Haftkörper nötige mechanische Abkratzen dieser Mörtelschicht, da sie, im Klebstoff eingebettet, an dieser Seite gegen Verschmutzung durch Mörtel gesichert sind. Nach dem weiteren Zusatzpatent verarbeitet man mit den Haftkörpern, die die Verbindung der Asphaltschicht mit Putz oder Betonmischung bewirken, also mit den Ziegelbrocken, Bimskies- oder Tuffsteinkörnern zusammen erwärmtes Asphaltpulver, trägt die Mischung heiß auf den zu bekleidenden Gegenstand auf, ebnet und dichtet mittels heißer Eisen und befreit nach dem Erstarren des Asphalts die freibleibende Oberfläche durch Abziehen mit einer Klinge von der dünnen, die Körner bedeckenden Asphalthaut. Schließlich wird die evtl. mit farbigen Beimischungen bedeckte Deckschicht aufgetragen. **(D. R. P. 288 783** und **288 815.)** Nach dem letzten Zusatzpatent bettet man in den Auftragmörtel der ganzen abzudichtenden Fläche verteilt bestimmte Formkörper wie, mit Asphalt umhüllte Stricke oder durchlöcherte Platten aus Asphalt usw. ein und vermag so alle eingebrachten Asphaltteile voll auszunutzen, während die Körner zum Teil unter der Oberfläche liegen oder nur sehr wenig wirksam sind. Die in der Deckschicht vorhandenen Asphaltteile vermögen sich überdies nach dieser Abänderung bei starker Erwärmung nach außen hin auszudehnen, so daß ein Druck auf den Mörtel nicht stattfinden kann. **(D. R. P. 288 816.)**

Über ein Verfahren, um Bitumen mit Zementbeton festhaftend zu verbinden, siehe **D. R. P. 333 495.**

Bei Bereitung eines Kunststeinmateriales überzieht man die Stein- oder Schotterstücke in einer besonderen Vorrichtung mit einem nur sehr dünnen Häutchen von dünnflüssigem Weichpech oder einem anderen bituminösen Kittmittel und erzielt so eine größere Festigkeit der Kunststeinmasse. **(D. R. P. 295 214.)**

Zur Gewinnung eines zur Imprägnierung von Mörtelmaterialien und Kunststein geeigneten Produktes behandelt man Leuchterdöl im Gemenge mit Teer bei niederer Temperatur mit konzentrierter Salpetersäure und gewinnt so aus 180 Tl. des Erdöls und 27 Tl. Teer nach mehrstündigem Stehen und folgender Filtration 185 Tl. leichtes, helles Reinölnitrat, ferner 30 Tl. dunkles, schweres Öl, das aus Teer und überschüssiger Salpetersäure besteht, und schließlich 34 Tl. festes

Produkt, dessen Hauptbestandteil nitrierter Teer ist. Das Reinölnitrat besitzt keine explosiven Eigenschaften, keinen stechenden Geruch und läßt sich leicht emulgieren. **(D. R. P. 290 489.)**

Zum Glasieren von Baustoffen (Beton, Sandstein, Ton, Mauerwerk) auf kaltem Wege verrührt man die Glasurmasse mit einem geringen Zusatz von in Gegenwart von Alkalien oxydierten, von flüchtigen Ölen freien bituminösen Massen, vorzugsweise von sog. Ceresit enthaltendem Wasser, und trägt die Masse wie üblich durch Aufstäuben oder Aufstreichen auf. Dieses **Zusatzmittel** verhindert das Ausschwitzen von Alkalien und ermöglicht die trockene Lagerung der glasierten Baustoffe, da nunmehr die Feuchthaltung der umgebenden Luft nicht mehr erforderlich ist. Der Hochglanz der Glasur bleibt überdies dauernd erhalten und zeigt perlmuttartige Effekte. **(D. R. P. 298 378.)**

Vgl. auch **[85]**, **[489]**, **[532]**, **[643 ff.]**.

685. Seife-, Wachs-, Paraffin-, Harz-, Ölfarb-Schutzüberzüge.

Um die isolierenden Eigenschaften des Marmors zu erhöhen, imprägniert man die Tafeln nach D. R. P. 166 370 mit Lösungen von Leinöl, Kautschuk, Asphalt und Paraffin.

Um Kunststeine und Fassaden zu festigen und vor Verschmutzung und Verwitterung zu schützen, tränkt man die gereinigten lufttrockenen Steine nach **D. R. P. 78 607** zunächst mit der alkoholischen Lösung einer Ölsäurekaliseife und darauf mit einer Tonerdeacetatlösung, so daß sich unlösliche ölsaure Tonerde bildet, die die Poren des Steinmateriales verstopft.

Um Zement, Kalksteine, Ziegel, Sandsteine usw. wasserdicht zu machen, behandelt man sie mit einer Lösung sulfoölsauren Ammons, mit oder ohne Zusatz von Kohlenwasserstoffen. Es bildet sich so vermöge der Leichtflüssigkeit jener Verbindung nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern des Materials unlöslicher sulfoölsaurer Kalk, der die Wasserbeständigkeit der Produkte bewirkt. **(D. R. P. 242 454.)**

Um Putzflächen, poröse Natur- oder Kunststeine, Töpferwaren oder gebrannte und ungebrannte Isoliermassen wasserdicht und wetterfest zu machen, bestreicht man die Oberfläche mit einem Gemenge der Lösungen von 60 g Ammoniak- oder Alkaliseife in 1 l Wasser evtl. unter Zusatz von etwas Alkohol einerseits und 8 g Zinkhydroxyd und 100 g Salmiakgeist vom spez. Gewicht 0,91 mit 900 g Wasser andererseits. Die Öl-, Fett- oder Harzseife bewirkt, daß kein Niederschlag, sondern eine opalisierende, wässerige Lösung entsteht, die von der porösen Oberfläche aufgesaugt wird, worauf nach Verdunsten des Ammoniaks bzw. des Wassers erst die Bildung des wasserabweisenden, fettsauren Zinksalzes eintritt, die sich auch tief im Steine vollzieht. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die ammoniakalische Zinklösung durch alkalische oder ammoniakalische Lösungen der Hydroxyde von Kupfer, Blei, Zinn, Chrom oder Aluminium und erzielt so zu gleicher Zeit eine der Eigenfarbe des Metallhydroxydes entsprechende Tönung der behandelten Oberfläche. **(D. R. P. 285 967 und 286 768.)**

Nach Rathgen, Zeitschr. f. Bauwesen 1910 u. 1912 schützt man Naturmarmor am besten in der Weise gegen äußere Einflüsse, daß man seine Oberfläche wiederholt mit geschmolzenem Wachs (Bienenwachs eignet sich besser wie Karnaubawachs) einläßt.

Zur Herstellung wasserundurchlässiger Schichten auf Zementdachsteinen wäscht man sie nach völliger Abbindung in verdünnter Salzsäure, spült mit Wasser, trocknet und bestreicht mit einem Kolophoniumlack. Oder man bestreicht sie in mit Wasser völlig vollgesaugtem Zustande mit einer Mischung aus gutem, langsam bindendem Portlandzement und guter Zementfarbe im Verhältnis 1 : 4 bis 1 : 8. **(Tonind.-Ztg. 1908, 81.)**

Als Auskleidungsmaterial für Ölbehälter aus Beton bewährt sich außer den Keßlerschen Fluaten ein aus Phenol und Formaldehyd gewonnene Kunstharz Margalit. **(Zement 9, 328.)**

Zum Härten und Haltbarmachen von Kunststeinen, deren Masse Zement und Gips enthält, tränkt man die Gegenstände nach D. R. P. 188 098 mit einer Lösung von Harz in Petroleum und Paraffin, wodurch der Schmelzpunkt des Harzes so weit herabgesetzt wird, daß die Temperatur, bei der man imprägniert, den Krystallwassergehalt des Materiales nicht beeinflußt.

Über ein Verfahren, um die Verwitterung von Steinarbeiten durch einen Schellacküberzug zu verhindern, siehe **Dingl. Journ. 150, 115.**

Als Anstrich für gemauerte Zementwannen eignet sich nach **Farbe und Lack 1912, 160** **der alkali- und hitzebeständige echte Japanlack (Rhuslack), während die gewöhnlichen Emaillacke eine besondere Vorbereitung des stets alkalischen Zementuntergrundes erfordern. Man bestreicht diesen daher vor Aufbringung des Lackes mit einer Lösung von Magnesiafluat und läßt sie einziehen, bis sich eine aufgetropfte alkoholische Phenolphtaleinlösung nicht mehr rot färbt.**

Ein haltbarer Ölanstrich auf Zement läßt sich nach **Keim** dadurch erhalten, daß die zementierte Fläche vorher, ehe der Ölanstrich gegeben wird, 3—4 mal mit Essigsäure überstrichen wird. **(Polyt. Notizbl. 1868, Nr. 2.)**

Auch eine bei 150° bereitete Lösung von Schwefel in Leinöl eignet sich als Schutzanstrich für Steine, Gipsabgüsse usw. gegen die Einflüsse der Luft und der Feuchtigkeit. **(D. Gewerbeztg. 1858, 58.)**

Zur Entfernung des überschüssigen Imprägniermittels von wasserdicht gemachten Ziegelsteinen (z. B. Paraffin) bedient man sich des Sandstrahlgebläses. **(D. R. P. 153 412.)**

Zur Erzeugung einer harten Oberfläche auf mürben Kalksteinen bestreicht man sie nach D. R. P. 52 471 mit einer Lösung von Kalkmilch, Zucker und Essigsäure.

686. Stein- und Baudenkmalkonservierung. Fluatieren.

Hauenschild, H., Keßlersche Fluate, bewährte Mittel zur Härtung und Erhaltung weicher Kalksandsteine, Mörtel, Zementwaren usw. Berlin 1913.

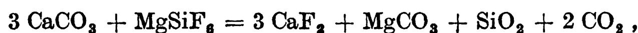
Über Verwitterung der Bausteine und die Wetterbeständigkeitsprüfung siehe **E. Roth, Prometheus 26, 519.**

Die Härtung poröser Kalksteine mit Kieselfluorverbindungen beschrieben **A. Keim** und **F. Thenn** in **D. R. P. 24 647,** gleichzeitig berichtete **L. Keßler** über seine Fluate in **Compt. rend. 96, 1317.**

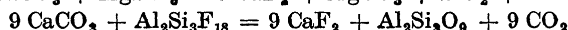
Zur Erhaltung verwitterter Steine muß als Richtlinie dienen, daß die Lösung, mit der man den Stein behandelt, einen die ganze Masse gleichmäßig durchsetzenden Niederschlag erzeugen und nicht die Neigung zeigen soll, an die Außenfläche zu dringen. Die dann durch Verdampfung, Festwerden oder gegenseitige Ausfällung erzeugte Bindung muß gegen die Atmosphärilien beständig sein und soll als Kitt für die einzelnen Steinkörner wirken. Grundbedingung ist ferner, daß bei Verwendung zweier Lösungen, deren Anwendungsreihenfolge zunächst erprobt werden muß, keine der Lösungen auf das Steinmaterial einwirken darf, auch dann nicht, wenn durch solche Einwirkung ein Bindemittel geschaffen würde. Am besten eignen sich die Kombinationen: Natriumsulfid in wässeriger und Kupferchlorid in alkoholischer Lösung oder Eisenchlorid in letzterer und Kaliumferrocyanid in wässeriger Lösung. **(A. P. Laurie** und **Cl. Ranken, J. Soc. Chem. Ind. 1918, 137.)**

Unter den Schutzmaßregeln zur Erhaltung von Bausteinen, Fassaden und Baudenkmälern haben sich in der Praxis nur wenige Methoden bewährt. Lacküberzüge sind völlig unwirksam. Die Tränkung poröser Steine mit Teer oder Kautschuklösung bietet zwar einigen Schutz, verändert jedoch die Farbe und das Korn des Materiales. Wasserglas für sich ist nicht anwendbar, weil es bei der Behandlung von Kalkstein neben widerstandsfähigem Kalksilicat auch wasserlösliche Produkte liefert und überdies völligen Porenschluß bewirkt, was vermieden werden soll. Zur Verhinderung der Entstehung löslicher Salze brachte **Keim** auf die mit Baritwasser getränkte Steinoberfläche Lösungen von Bittersalz, Kaliwasserglas und Kieselfluorwasserstoffsäure auf; auch mit heißer Chlorbariumlösung und Wasserglas allein und durch Erzeugung einer Tonerdeseife in den Poren des Steines wurden gute Resultate erzielt und die so behandelten Materialien hielten verschiedenen Proben gut stand.

Allen diesen Verfahren überlegen ist jedoch das Fluatieren der Steine, beruhend auf der Wechselwirkung von Magnesia- und Tonerdefluat $MgSiF \cdot 12\,H_2O$; $Al_2Si_3F_{18}$; oder des Doppelfluates: $MgZnSiF_{12} \cdot 12\ H_2O$ mit Kalk. Die Methode führt entsprechend den Gleichungen



$$3\,CaCO_3 + MgSiF_6 = 3\,CaF_2 + MgCO_3 + SiO_2 + 2\,CO_2\,,$$



$$9\,CaCO_3 + Al_2Si_3F_{18} = 9\,CaF_2 + Al_2Si_3O_9 + 9\,CO_2$$

zu Endprodukten, die keine löslichen Stoffe enthalten und auch dann, wenn man bis zur äußersten Härte fluatiert, die Poren nicht vollständig abschließen. Man tränkt die Steine nach diesem billigen Verfahren mit den Lösungen der beiden Salze, bzw. behandelt Sandsteine mit anderem als kalkigem Bindemittel zuerst mit Natronwasserglas (Avantfluat) und dann erst mit Aluminiumfluat, so daß Bildung von Natrium-Aluminiumfluorid und Kieselsäurehydrat eintritt. Vergleichsproben von behandeltem und nicht behandeltem Sandstein mit kalkigem Bindemittel zeigten eine Erhöhung der Zugfestigkeit um das Dreifache und der Druckfestigkeit um das Zwei- bis Dreifache. **(Glinzer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 533.)**

Auch Sandsteinfiguren kann man durch Behandlung mit Keßlerschen Fluaten gegen weitere Verwitterung schützen. Den bezüglichen Fall beschreibt **A. Behre** in **Tonind.-Ztg. 1909, 1625.**

Nach einem Referat über eine Arbeit von **H. Hanisch** in **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 283** sind die Kesslerschen Fluate ausgezeichnete Frostschutzmittel für Bausteine; nach Bestreichen mit Magnesia-, Aluminium- oder Zinkfluat widerstanden weiche poröse Kalksandsteine einem 25 maligen Gefrier- und Wiederauftauprozeß sehr gut, während die nicht behandelten Steine nahezu alle zerstört waren.

Zur Konservierung weißer Steine, die ihre ursprüngliche Farbe beibehalten sollen, werden sie nach **D. R. P. 24 647** wiederholt mit Kalk- oder Barytwasser, schwefelsaurer Magnesia oder abwechselnd mit Kalialaun- und mit heißer Kaliwasserglaslösung und zuletzt mit einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure so lange getränkt bzw. überstrichen, bis die Oberfläche nach 24stündigem Austrocknen nicht mehr alkalisch reagiert. Will man die Steine zugleich färben, so geht man von gefärbten Metallsulfaten aus, deren Base durch das Kaliwasserglas fixiert wird, während sich die Schwefelsäure an das Barytwasser bindet und das freigewordene Kali wieder von der Kieselfluorwasserstoffsäure aufgenommen wird. Schließlich werden die Steine mit einer Lösung von Paraffin in Benzin oder Erdöl getränkt.

Zum Härten natürlicher und künstlicher Baumaterialien wird in **D. R. P. 27 083** empfohlen, die 42gräd. Handelslösung von kieselsaurem Aluminium oder die Lösung des Zinkfluorsilicates zu verwenden. Erstere Lösung hat allerdings den Nachteil der Giftigkeit, besonders für offene Wunden, letztere ist teurer wie die Aluminiumlösung und bleicht die behandelte Fläche infolge der Bildung von kohlensaurem Zink etwas aus. Zweckmäßig härtet man die zu behandelnden Oberflächen zuerst mit einem Silicate der Alkalien und tränkt die Fläche nachträglich erst mit kieselfluorsaurem Aluminium, so daß das Alkali in Form von Kryolith unlöslich wird. Zur

Härtung gefärbter Flächen oder um Flächen gleichzeitig zu härten und zu färben, tränkt man die Oberfläche des Steines mit den Kieselfluorverbindungen von Metallen, die gefärbte Verbindungen liefern (Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel). Vgl. **M. Lewin, Dingl. Journ. 215, 89.**

Zur Herstellung von Kalksandsteinen, die durch Kohlensäure nicht angegriffen werden, behandelt man sie nach **D. R. P. 128 477** mit flüssiger oder gasförmiger Flußsäure.

Über das Härten von Platten aus Zement und Bindemitteln mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder Wasserdampf siehe auch **D. R. P. 181 504** bzw. **187 098.**

687. Härtung und Konservierung mit Wasserglas und anderen Mitteln.

Kuhlmann: „Die Verkieselung durch Anwendung des Wasserglases und ähnlicher löslichen kieselsauren Alkalien zum Härten poröser Steine, Mörtel, Berapps, der Leime (Detrempe) Mahlerey; zur Kieselmalerei (Stereochromie) usw., übersetzt und durch viele Zusätze bereichert von A. W. Hertel. Weimar 1859.“

Nach der von **Fuchs** angegebenen Methode überzieht man die zu konservierenden Steinobjekte unter Gebläsedruck mit Wasserglaslösung und überstreicht nach dem Trocknen mit einer Mischung von mit Mineralsäure gefällter 35—38 grädiger Kali-Wasserglaslösung (10 Tl.) und 1 Tl. Kaliumphosphat, gelöst in 2—3 Tl. Wasser. Zur Verkittung von Bruchstücken tränkt man die Trennungsstellen mit Wasserglas, trägt einen dünnen Brei aus 25—40 grädiger Wasserglaslösung mit feingepulverter Kieselerde (feingepulvertem Quarzsand) auf, drückt die Teilstücke aneinander, entfernt die Nähte und trocknet die Stücke im warmen Luftstrom. **(Dingl. Journ. 160, 51;** vgl. **157, 154.)**

Auch ein zur Ölfarbenkonsistenz angeriebenes Gemenge von 2 Tl. Bariumsulfat, 1 Tl. Kreide, Wasserglas und Wasser kann dazu dienen, die Oberfläche von Steinen, Zement, Stukko und ähnlicher Körper, sowie auch Bauholz zu konservieren oder zu härten. **(London Journ. 1864, 97.)**

Zur Konservierung von Bausteinen verwendet man nach **A. H. Church, D. Ind.-Ztg. 1870, 470** drei nacheinander anzuwendende Flüssigkeiten: man bestreicht den Gegenstand zuerst mit einer Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk, dann mit warmem Barytwasser und schließlich mit einer dialysierten Kieselsäurelösung, der man kleine Mengen Natron- oder Kaliwasserglas zugesetzt hat.

Zur Konservierung von steinernen Fassaden, die in Großstädten durch die in der Luft befindliche Schwefelsäure sehr stark angegriffen werden, besprengt man die Steine nach **A. H. Church, Chem. Zentr.-Bl. 1907, Nr. 16** wiederholt mit Barytwasser, wodurch man erreicht, daß sich der gebildete Gips mit dem Bariumoxydhydrat zu Bariumsulfat und Kalk umsetzt; der gebildete Kalk gibt mit der Kohlensäure der Luft wieder Carbonat und bindet aufs neue. Zum Schutze gegen Feuchtigkeit überzieht man die Steine zweckmäßig mit Ceresin. Über die Konservierung von Fresken siehe die Vorschriften im Original. Vgl. **Bd. III [201].**

Zur Herstellung frostbeständiger Kunststeine mischt man nach **D. R. P. 111 680** wie üblich gebrannten Magnesit, amorphe Kieselsäure, Chlormagnesiumlösung und Füllstoffe und behandelt die geformte und erhärtete Masse mit einer Lösung von Wasserglas, wodurch das basische Chlormagnesium in kieselsaure Magnesia übergeführt wird, oder man tränkt das Werkstück mit verdünnter Wasserglaslösung und überstreicht nachträglich zur Bildung unlöslichen kieselsauren Kalkes mit Calciumchlorid oder schwefelsaurer Tonerde.

Über die Herstellung von Gipsüberzügen auf Zement siehe **D. R. P. 77 356 [682].**

Über sog. Kunstglasuren für Zementwaren siehe **D. R. P. 238 096** und das in **Farbe und Lack 1912, 442** geschilderte Verfahren von **J. Hammerling,** demzufolge man geeignete Farben mit Wasserglaslösung mischt, die Masse erhärten läßt und in fein pulverisiertem Zustande zusammen mit Hochofenschlackenmehl und Wasserglaslösung auf die zu glasierende Fläche zerstäubt. Nach dem Trocknen wird nochmals mit Wasserglas dünn überzogen. Vgl. auch **Seite 450 dess. Jahrg.**

Zur Oberflächenbehandlung von Kunststeinplatten mit oder ohne Verzierung überzieht man sie in gründlich gereinigtem Zustande durch Bestreichen oder Bespritzen mit Wasserglaslösung, die z. B. Erdalkalicarbonate und färbende Oxyde als feine Pulver enthält, erwärmt sodann, wiederholt das Verfahren, bis eine Schicht von gewünschter Stärke gebildet ist, verziert nunmehr die Platte, überzieht mit einer unvermischten Wasserglaslösung, trocknet und bringt die mit Wasser gewaschenen Steine wiederholt in schwachsauere Bäder (Fluß- oder Schwefelsäure oder deren Salze). Die mittels Druckwalzen usw. angebrachte Verzierung scheint dann durch die kolloidale kieselsaure Deckschicht durch und bleibt dauernd unveränderlich. **(D. R. P. 289 122.)**

Um kalkhaltige Steinmassen zu härten, schlug **Coignet, Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 1519** vor, eine wässerige Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk zu verwenden.

Zum Härten von Kunststeinen, gefärbtem oder ungefärbtem Gipsguß u. dgl. verwendet man als Imprägnierungsmittel nach **D. R. P. 14 439** Lösungen der schwefelsauren Salze von Zink, Eisen und Kupfer. Vgl. **D. R. P. 12 605.**

Zum Härten von Kalksandsteinen bringt man sie nach 3—10 tägiger oberflächlicher Trocknung in eine 95° warme, wässerige Lösung von Kalk oder einem Kalksalz. Nach 3—6 Tagen ist die Oberfläche unter Bildung von Calciumhydrosilicat erhärtet. **(D. R. P. 20 890.)**

Zum Härten kalkhaltiger Steine verwendet man nach **D. R. P. 76 088** eine wässerige Zinksulfatlösung, mit der man den Stein imprägniert, worauf man mit heißem Wasser behandelt,

um zunächst eine Härtung des Innern **vor der** Härtung der Oberfläche zu bewirken. Nach dem Trocknen setzt man den Stein nochmals der Einwirkung von Zinksulfatlösung aus und härtet so auch die Oberfläche.

Zur Härtung von Werkstücken, die aus einem Material von geringer Druckfestigkeit hergestellt sind (Sandstein), tränkt man die Stücke mit einem essigsauren, ameisen- oder oxalsauren Erdalkalisalz und erhitzt sie, wobei die Säuren entweichen und wiedergewonnen werden, während das zurückbleibende Erdalkalihydroxyd sich mit der Kieselsäure des Stückes zu einem harten Silicat verbindet. **(D. R. P. 192 589.)**

Zur Konservierung von Bausteinen (Dolomit, Kalk, Marmor usw.) oder Fassaden bestreicht man sie mit der Lösung von Tonerdehydrat in wässeriger Oxalsäure. Die so präparierten Kalkverbindungen besitzen die Härte des Flußspats, haben ein geschlossenes Korn, färben nicht ab, zeigen eine dem Marmor ähnliche glänzende Oberfläche und widerstehen der Feuchtigkeit; abgesetzter Staub kann mit Leichtigkeit von ihnen entfernt werden. **(Polyt. Notizbl. 1868, Nr. 11.)**

Nach **Reuter, D. Bauztg. 1884, 146** soll man Sandstein vor Verwitterung schützen können durch Imprägnierung mit holzessigsaurem Eisen.

Um poröse Baumaterialien oberflächlich wasserdicht zu machen und sie zu härten, verreibt man in die Oberfläche der Steine **Eisenpulver** und erhält so wegen der allmählich sich vollziehenden Oxydation und infolge der damit verbundenen Volumvergrößerung eine zusammenhängende dichte Kruste, die die Feuchtigkeit abhält und auch Schutz gegen mechanische Einflüsse bietet. **(D. R. P. 189 946.)**

Zum Härten von Stein bedient man sich nach **E. P. 28 284/10** der Lösungen von **Arsensäure** und einem löslichen Silicat, die man nacheinander anwendet, so daß durch Wechselwirkung unlösliche Arseniate entstehen, die sich mit der Kieselsäure in den Steinporen absetzen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 988** werden **Bildhauerarbeiten** aus Marmor, Kalk-, Sand-, Tuffstein, Kunstmarmor usw. dadurch **konserviert**, daß man sie mit dünner Kalkmilch überstreicht und mit einem Brei aus Milch, Seifenwasser, und bei weißem Gestein auch geschlemmter Kreide, nachbehandelt.

Zur Wiederherstellung der Oberfläche von Baudenkmälern und zu ihrer Konservierung verfuhr man speziell bei der **Nadel der Kleopatra** in der Weise, daß man die sorgfältig gereinigten Stellen des Steines mittels kleiner Lampen auf 60° erwärmte und dann mit der heißen Lösung von 1 Tl. Kreosot und 5 Tl. Terpentin in 25 Tl. Paraffin bestrich. Die verkochte Masse schmilzt erst bei Temperaturen über 60° und ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen starr und unempfindlich. **(Techniker 1886, 49.)**

688. Stein und Kunststein reinigen, Fleckenentfernung.

Bei der Reinigung von Marmordenkmälern ist zu berücksichtigen, daß destilliertes Wasser wesentlich stärker lösend wirkt als das mit Kalksalzen gesättigte Quellwasser. Am besten verwendet man destilliertes Wasser, das man längere Zeit über groben Marmorstücken stehen ließ, oder Wasser, dem man geringe Mengen Wasserglas oder Seife zusetzt.

Die **Entfernung von Flecken aus Marmor** läßt sich nur in einfachen Fällen leicht bewirken, da es vor allem auf die Art der verunreinigenden Substanz und auf die Tiefe ihres Eindringens in das Marmorkorn ankommt. Bei besonders durchgreifenden chemischen Veränderungen bleibt nichts anderes übrig, als den Marmor abzuschleifen und sogar in diesem Falle bleiben die tiefer gefärbten Partien oft noch sichtbar. Um z. B. Flecken von **essigsaurer Tonerde** zu entfernen, kann man nach **Techn. Rundschr. 1907, 246** zunächst versuchen, die Essigsäure mit konzentrierter Oxalsäurelösung oder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einer salbenförmigen Mischung von gelöschtem Kalk und starker Seifenlösung abzuspalten. Nach Entfernung der Flecken poliert man die gereinigten Stellen mit einer Mischung von 150 g fein gepulvertem Tripel und 50 g Schwefelblumen nach, bis der Politurglanz erreicht ist.

Zur wenigstens teilweisen Entfernung von Öl- und Tintenflecken aus Marmor tränkt man sie mit Erdöl und extrahiert dieses dann mit dem aufgenommenen Öl durch Pfeifenton allein oder im Gemenge mit 1 Tl. Rindsgalle, $^1/_4$ Tl. Seifensiederlauge und $^1/_8$ Tl. Terpentin, bzw. behandelt den Tintenfleck mit Oxalsäure und schleift die Stelle mit Marmormehl ab. **(D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 14.)**

Zur Reinigung fleckig gewordenen Marmors bürstet man nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 247** die betreffenden Stellen mit 5 proz. Natronlauge und wäscht nach 10 Minuten mit Wasser nach.

In **Techn. Rundsch. 1907, 389** wird empfohlen, **Figuren aus weichem** und porösem Kastellinamarmor, um sie **zu reinigen**, zuerst wiederholt mit einem Wattebausch zu überstreichen, der mit Alkohol und etwas Benzin getränkt ist, worauf man mit einem neuen Wattebausch einen Brei von Wasserstoffsuperoxyd und fein geschlemmtem Kaolin aufträgt. Nach dem Trocknen wird das pulverige Kaolin mittels eines Pinsels entfernt und es erscheint die gereinigte und gebleichte Marmoroberfläche völlig wiederhergestellt.

Etwas gewagter ist es, die Marmorskulpturen mit einem Brei von 40 Tl. Horn- oder Holzmehl, 44 Tl. verdünnter Salzsäure, 15 Tl. Chlorkalk und 1 Tl. Terpentinöl zu reinigen. Jedenfalls darf diese aufzustreichende Masse nicht zu lang einwirken und man muß nachträglich mit sehr viel

Wasser abwaschen, um den schädlichen Einfluß der Salzsäure auszuschalten. Dasselbe muß auch geschehen, wenn man einen reinigenden Brei von frisch gelöschtem Kalk auflegt. **(Techn. Rundsch. 1907, 401.)**

Nach **Th. Knösel, Techn. Rundsch. 1907, 534** ist es jedoch vorzuziehen, die durch Staub verunreinigten Marmorskulpturen zuerst mit einer Lösung von Schmierseife zu behandeln, gut abzuspülen und sodann einen Brei von Chlorkalk und Wasser, jedoch ohne Salzsäurezusatz zu verwenden, da diese den Chlorkalk zum größten Teile zersetzt und dadurch unwirksam wird, während ihr Überschuß den Marmor stark angreift; schließlich wird nach genügender Einwirkung des wässerigen Chlorkalkbreies zuerst mit Kalkwasser und dann mit reinem Wasser nachgewaschen.

Zum Reinigen von Büsten aus Naturmarmor verwendet man nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 294** am besten eine schwache Abkochung von Seifenholz, der man einige Tropfen Salmiakgeist zusetzt, nachträglich wäscht man mit reinem Wasser gut ab und trocknet mit weichem Leder.

Zur Reinigung von Gebäuden und Denkmälerm oder Friedhofssteinen aus Granit, Marmor der Sandstein wäscht man sie mit etwa 15proz. wässeriger Flußsäure. **(K. F. Stahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 710.)**

Zur Entfernung von Leinöl und Lackfarben aus Marmor und anderen Steinmaterialien, legt man nach **J. F. Sacher, Farbe und Lack 1912, 8** zur Entfernung der Feuchtigkeit zunächst fein gepulverten Ätzkalk auf, den man mehrere Stunden einwirken läßt, bestreicht nach Entfernung der Kalkschicht mit Chloroform oder Trichloraethylen und überstreicht mit einem Brei aus diesen Lösungsmitteln mit gebrannter Magnesia, um das Fett herauszulösen. Schließlich behandelt man mit Schmierseife, Soda- oder Laugenlösung nach und entfernt den eigentlichen Farbstoff, wenn er in der Laugenlösung nicht löslich war, je nach seiner Abstammung, mit irgend einer Säure.

Nach **D. R. P. 257 446** kann man Marmor rein weiß erhalten, wenn man die zu reinigenden Stellen mittels eines Pinsels mit einer Mischung aus Wasserglas, Zinkoxyd und Kaolin überzieht. Nach dem Trocknen blättert die Schicht ab und nimmt die Schmutzstoffe mit.

Nach **Bonwitt** werden die durch Eisenrost verursachten gelben Flecke in Steinen am besten in der Weise beseitigt, daß man die betreffenden Stellen zuerst mit Schwefelammoniumlösung betupft und das entstandene Schwefeleisen nachträglich durch Behandeln mit etwa 5proz. Salzsäure in Lösung bringt. Schließlich wird mit Wasser reichlich abgewaschen und die Stelle ev. nachpoliert. Flecke, die nicht vom Eisen herrühren, können ev. durch Waschen mit verdünntem Ammoniak und Wasser entfernt werden. **(Techn. Rundsch. 1907, 721.)**

Zur Entfernung von Carbolineumflecken aus Granitstufen oder Mettlacher Fliesen kommen wegen der Unverseifbarkeit des Carbolineums nur Lösungsmittel wie Benzin oder Benzol oder Schwefelkohlenstoff in Betracht, mit denen man die Flecken solange behandelt, als noch Reste dieser unverseifbaren und darum so schwer entfernbaren Carbolineumsubstanz vorhanden sind. Ev. kann nach **Techn. Rundsch. 1907, 551** auch ein Brei von Magnesia mit einem dieser Lösungsmittel oder mit Amylacetat zum Ziele führen.

Zur Reinigung von Marmordenkmälern, die durch eine Anstrichmasse aus Teer, Holzteer, Carbolineum und Mennige verunreinigt wurden (es handelt sich um die Verunreinigung des Shakespeare-Denkmales in Weimar), legt man nach **Chem. Zentr.-Bl. 1907, Nr. 17** eine Paste aus Butter und Schlemmkreide auf, der man ein geeignetes Lösungsmittel (Methylalkohol, Aceton, Toluol und Epichlorhydrin) beifügt. Nach jedesmaliger Behandlung wird durch einen Tonbrei das eingedrungene Fett aus dem Stein entfernt; schließlich werden alle färbenden Bestandteile mit einer kaliumpermanganathaltigen Paste, die 60° warm aufgelegt wird, zerstört, das gebildete Mangandioxydhydrat durch Schwefelammonium in Mangansulfid übergeführt und der abgeschiedene Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, das Mangansulfid mit einer konzentrierten Cyankaliumlösung entfernt. Vgl.: Schmidt, F., Die Reinigung des Shakespearedenkmals in Weimar. Mit einem kurzen Hinweis, was als erste Hilfeleistung im Falle einer Beschmutzung eines Denkmals zu tun ist. Weimar 1907.

Über die Reinigung böswillig mit Silbernitrat und Kaliumpermanganat verunreinigter Marmordenkmäler siehe ferner **Ber. d. d. chem. Ges. 1884, 230.**

Vgl. auch das Referat über einen Vortrag von **A. Bauer** in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 191:** Über Reinigung von Marmordenkmälern und Wiederherstellung der Oberfläche erzener Standbilder. [80]. Vgl. **H. Kämmerer, Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1885, 145** und **C. Hassack, Dingl. Journ. 257, 248.**

689. Stein- und Glas-, Verblend- und Wandgetäfelplatten.

Fliesen mit farbiger Deckschicht werden nach **D. R. P. 25 243** erhalten durch Verkneten von Hochofenschlackenmehl, Mineralfarben und Wasserglaslösung. Man verfährt dann weiter in der Weise, daß man den erhaltenen Teig zunächst in dünner Schicht in die Form füllt, den übrigen Teil der Form mit einer Mischung aus Zement und Schlackensand vollstampft, die aus der Form genommenen Fliesen in Wasserglaslösung taucht, sie hierauf längere Zeit in Wasser legt, trocknet und abermals mit Wasserglaslösung überzieht.

Zur Herstellung von Verblendsteinen tränkt man gewöhnliche Ziegelsteine mit Magnesiumchloridlösung und bestreicht sie dann mit einem Gemisch von Magnesiumchlorid und gebranntem Magnesit. **(D. R. P. 55 428.)**

Zur Herstellung von künstlichen Verblendsteinen, deren Verblendseite das Aussehen der Bruchflächen von Natursteinen zeigt, formt man zwischen zwei Hinterlegungsschichten

aus minderwertigem Kunststeinmaterial eine schwächere Schicht ein, die aus dem Verblendmaterial besteht, und spaltet diese mittlere Schicht nach dem Erhärten bzw. Abbinden der Masse, so daß zwei künstliche Steine mit Naturbruchflächen entstehen. **(D. R. P. 181 758.)**

Bei Herstellung beiderseitig glatter Platten für Bauzwecke bringt man die Masse zur Erzeugung der äußeren Schichten der Platte in zwei gleiche, einander völlig entsprechende Formen mit glattem Boden und stürzt dann die eine oben abbindende Platte in einem gewissen Zeitpunkt auf die andere, so daß sie zusammenbinden und beim Herausnehmen aus der Form beiderseitig glatte Oberflächen zeigen. **(D. R. P. 201 173 und 257 217.)**

Vgl. das Verfahren farbige aus einer naß aufgebrachten Musterungs- und einer trockenen Hinterfüllungsschicht zu pressende Zementsteine in Relief zu formen nach **D. R. P. 271 359.** Nach dem Zusatzpatent werden die Steine gemäß dem Verfahren des Hauptpatentes nach der Zweistufenmethode gepreßt, wobei der zweite Formboden eine von der Linienführung der farbigen Musterung unabhängige Reliefierung erhält. **(D. R. P. 272 316.)**

Um Verblendsteinen, Bodenplatten oder Wandverkleidungen Steinoberflächencharakter zu verleihen, schleudert man Gesteinssplitter oder -körner in noch teigigen Mörtel, walzt oder drückt die Oberfläche noch vor dem Erhärten und bewirkt so gleichzeitig Verlagerung der Teilchen und Einebnung der Oberfläche. **(D. R. P. 310 588.)**

Über die Herstellung transparenter Glasschilder durch Einlegen von Glassplittern zwischen bemalte Glastafeln, auf denen die Buchstaben, Zahlen oder die Zeichnung in der Farbe ausgespart sind, siehe **D. R. P. 15 254.**

Zur Herstellung von Wandgetäfelplatten überzieht man Glasplatten nach **D. R. P. 56 192** einseitig mit einer ersten Schicht aus Natronwasserglas, gemahlenen Austerschalen, Magnesit oder Zinkweiß und einer beliebigen Malerfarbe und dann mit einer zweiten Schicht, die in Form eines Aufgusses angebracht wird, der 60 Tl. Schwefel, 40 Tl. Sand und 1 Tl. Zinksulfat enthält. Schließlich deckt man mit einer dritten, aus 1 Tl. Zement und 3 Tl. Sand bestehenden Schutzschicht ab.

Farbige Belagplatten werden nach **D. R. P. 74 401** in der Weise hergestellt, daß man einen, auf der Rückseite der Glasplatten das Bild oder Muster erzeugenden Terpentinanstrich vollkommen trocknen läßt, um ihn sodann durch einen weiteren Überzug, der aus einer Lösung von Harz in Amylacetat besteht, zu härten und zu befestigen. Der Terpentinanstrich darf keine Spur fetten Öles enthalten.

Zur Herstellung von Verblendplatten bringt man auf eine Glasfläche nur an einzelnen Stellen Zement an, den man erhärten läßt, worauf die ganze Fläche mit einer zweiten Schicht aus anderem Bindematerial überzogen wird. Dieses haftet dann unter Vermittlung der geringen Zementmengen besonders fest an dem Glase. **(D. R. P. 216 849.)**

Zur Herstellung von Verblendsteinen drückt man auf eine in beliebiger Form befindliche, mit Wasser angerührte Masse aus $^5/_{16}$ Tl. Zement, $^7/_{16}$ Tl. reinem Sand und $^4/_{16}$ Tl. Holzkohlenpulver, mit der gerauhten Seite nach abwärts, eine Glasplatte, läßt einige Tage abbinden und kann die Platte dann mittels eines Glasschneiders in jede gewünschte Größe zerteilen. Ohne Holzkohle hergestellt zerspringen die Platten schon nach wenigen Wochen. **(D. R. P. 241 367.)**

Zum Loslösen derart auf einer Glasunterlage erhärteter Zementplatten behandelt man das ganze System in einem abgeschlossenen Raum mit Wasserdämpfen. **(D. R. P. 212 875.)**

Nach **D. R. P. 232 975** werden edle Steinarten oder Majolika dadurch imitiert, daß man Glas mit plastischen Farbmassen hinterlegt, die man aus mit Teerfarbstoffen gefärbter Wasserglaslösung unter Zusatz von gepulvertem Wasserglas erhält.

Zum Einarbeiten von in Marmorimitation erscheinenden Inschriften oder Verzierungen in marmorierte Platten drückt man in die auf der Glasplatte eines Schüttelbettes befindliche marmorierte Kunststeinmasse die Buchstaben oder Ornamente bis auf die Glasplatte ein, hebt sie wieder heraus, malt oder spritzt Farben in diese Aussparungen und setzt das Schüttelbett nach dem Auffüllen der Öffnungen mit Kunststeinmasse in kontrastierender Farbe wieder in Tätigkeit. **(D. R. P. 247 621.)**

Vgl. das Verfahren zur Herstellung farbig gemusterter Kunststeine durch Pressen einer in Breiform aufgebrachten gemusterten Schicht und einer trocken aufgebrachten Hinterfüllungsschicht auf glattem, vorher mit einer Flüssigkeitshaut überzogenen Formboden nach **D. R. P. 266 452.**

Zur Herstellung einer frostsicheren beständigen Verblendplatte mit verglaster Oberfläche vereinigt man eine aus Stampfbeton gebildete feuchtigkeits- und frostsichere Verstärkungsschicht mit einer aus Teer oder Goudron und Asphalt bestehenden, mit Sand gemischten Isolierschicht, die das Wärmeleitungsvermögen verringern soll, ein- oder beiderseitig, und bedeckt diese mit der eigentlichen Glas- oder Emailplatte, die die glatte Verblendschicht bildet. **(D. R. P. 293 628.)**

Zur Herstellung eines Abdeckungs- oder Verkleidungsmateriales trägt man auf die Außenfläche einer geformten, noch nicht abgebundenen Kunststeingrundmasse eine evtl. reliefartig gemusterte Schicht aus Glas oder Glasfäden auf und verbindet sie mit dem Grundkörper zu einem festen Gefüge. **(D. R. P. 303 490.)**

Über ein Verfahren der Mosaikbekleidung für Beton nach dem besonders geformte Körper aus farbigem Glase oder glasiertem Ton in entsprechend gestanzte Eisenbleche eingehängt werden, siehe **Tonind.-Ztg. 36, 1086.** — Vgl. **[605].**

Glas-, Porzellan-, Steinkitte.

690. Glaserkitt(-ersatz), Bleiglätte-Leinöl(Glycerin-)kitt; Ausfugebänder.

Über Glaserkitt finden sich ausführliche Mitteilungen in **Seifens.-Ztg. 1910, 655—666** und **679—680.** Vgl. **Kunststoffe 1917, 13.**

Glaserkitt besteht im Durchschnitt aus 85% festem Material (am besten feinstgemahlener, erdiger Kreide, Braunstein für schwarze Sorten, Mennige oder Eisenrot für Rot) und 15% Öl, und zwar am besten Leinöl oder Leinölfirnis, die durch andere trocknende Öle ersetzt oder mit verkochtem Mineralöl oder oxydierten Harzölen verschnitten werden können. Besonderer Wert ist auf absolute Trockenheit der Kreide, ihre möglichst amorphe, erdige Struktur und sorgfältigste Verknetung und Durcharbeitung der Massen zu legen. Jeder Zusatz von Ton, Kalk, Mergel, Kieselgur oder Asbest wird am besten vermieden.

Nach **Farbe und Lack 1912, 59** soll man zur Herstellung von Glaserkitt nur gekochtes Leinöl oder einen guten, ebenfalls gekochten Ersatz verwenden, wenn man rasche Erhärtung wünscht. Es ist zu beachten, daß zur Herstellung des Glaserkittes nichttrocknende Öle keinesfalls verwendet werden dürfen, da diese in der Wärme des Sommers aus dem Kitt austreten und sein Haften an den Kittstellen verringern. Am besten ist es stets, von allen Surrogaten abzusehen und nur reinen Leinölfirnis zu verwenden. Ersetzt man das Leinöl durch Surrogate, so muß ferner beachtet werden, daß der Anteil an trocknenden Bestandteilen zu dem Prozentgehalt an die bleibende Plastizität bedingenden, schlecht oder nicht trocknenden Ölen, im richtigen Verhältnis zueinander stehen muß.

Zur Herstellung der Kittöle, das sind leinölfirnisartige Produkte, die unter Zusatz der zwei- bis dreifachen Menge Leinölfirnis oder Firnisersatz zur Bereitung der Glaserkitte dienen, löst man Ölseife und Olein in Mineralöl oder verarbeitet Wollfett, Mineralöl und Harzseife oder für besonders geschmeidige, feste Fette, die kein Öl ausscheiden, Mineralöl, Olein und Kalkseife. **(K. Robatz, Farbenztg. 21, 867.)**

Zur Herstellung des gewöhnlichen Glaserkittes verfährt man nach H. Hillig, Techn. Anstr. Hannover 1908, 72, in der Weise, daß man im Ofen getrocknete gesiebte Schlemmkreide mit reinem Leinölfirnis zu einem dicken Brei verrührt, dem man durch Schlagen mit einem schweren Hammer weitere Mengen trockener Schlemmkreide einverleibt bis eine schwere, äußerst zähe Masse entsteht. Diese Stockfarbe hält sich unter Wasser aufbewahrt längere Zeit und kann auch, wenn sie hart und brüchig geworden ist, noch einige Male mit dem Hammer weich geklopft werden. Doch ist bei der Bereitung der Masse in erster Linie darauf zu sehen, daß die Schlemmkreide absolut trocken ist und keine besonders starke Alkalität zeigt, da der Kitt sonst auswächst. Die Kittmasse erhält, um das Schimmeln zu verhüten, zweckmäßig einen Zusatz von etwa 0,1% Phenol. **(Farbe und Lack 1912, 24.)**

Zur Herstellung von Glaserkitt setzt man dem Gemenge von 6 Vol.-Tl. trockener Schlemmkreide und der nötigen Leinölfirnismenge, um einen in Kälte und Wärme unveränderlichen Klebstoff zu erhalten, der nicht reißt und billig ist, nach **D. R. P. 269 880** 1 Vol.-Tl. Holz- oder Strohmehl zu. Nach dem Zusatzpatent vermischt man Holz- oder Strohmehl, Schlemmkreide, Teer und eingedickte Sulfitablauge. **(D. R. P. 316 395.)**

Zur Herstellung eines glaserkittartigen Ölkittes verkocht man 5 Tl. Schlemmkreide und 1 Tl. Papierfasern (alte Zeitungen) mit möglichst wenig Wasser zu einem homogenen Brei, den man trocknet, und mit weiteren 5 Tl. Schlemmkreide und 2—5 Tl. Leinöl oder Firnis verknetet. Der Kitt entmischt sich nicht beim Lagern, ist sehr zäh, fest und adhärierend und erhärtet ohne zu schwinden oder rissig zu werden. **(D. R. P. 292 732.)**

An Stelle des häufig als Leinölkittersatz verwendeten Zementes kann man auch Gips verarbeiten, der zur Verzögerung des Abbindens mit Leinölkittmasse angemacht wird. **(G. Atterberg, Tonind.-Ztg. 44, 871.)** Langsam bindender Gips (Estrichgips) ist zum Ansetzen des Glaserkittes nicht geeignet, da er zu schnell austrocknet, wohl aber Stuckgips. **(Moye, Tonind.-Ztg. 44, 922.)**

Ein ohne Beimischung von Öl fest an Holz und Glas haftender, glattstreichbarer Glaserkitt besteht aus einem Gemenge von Ton, Metallpulver und Talkum, dem man kurz vor dem Gebrauch eine Säure zusetzt. **(D. R. P. 310 997.)**

Einen Glaserkitt, der wetterbeständig ist, elastisch bleibt, der Sonnenhitze widersteht und unter zweimaligem Ölfarbenanstrich nicht durchschlägt, erhält man nach **D. R. P. 154 220** aus gemahlenem Asphaltstein durch Mischen mit rohen oder oxydierten Pflanzenölen.

Einen Glaserkitt, der wie der Leinöl-Kreidekitt langsam erhärtet, nicht brüchig wird, und an heißen Tagen nicht ausschmilzt, besteht nach **D. R. P. 332 690** aus 55 Tl. Asphalt, 20 Tl. Steinkohlenteer und 25 Tl. Schlemmkreide.

Einen elastischen Glaserkitt erhält man nach **E. P. 28 536/11** aus einem Gemenge von 2,5 Tl. Kalk und 1 Tl. eines Gemisches von 4 Tl. gekochtem Leinöl, 3,5 Tl. Gasteer, 1,5 Tl. Harz, 1 Tl. Kautschuklösung und 0,001 Tl. Manganborat.

Der Leinölfirnis-Mennigekitt für Wasserbehälter wurde erstmalig von **Walte** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1850, 70** beschrieben.

Ein Ölkitt wird ferner aus Ziegelpulver, Bleiweiß und gekochtem Leinöl hergestellt; grobe Glasgegenstände kittet man mit einer Mischung von 3 Tl. Bleiglätte, 2 Tl. frisch gebranntem Kalkpulver, 1 Tl. Bolus und Leinölfirnis. **(Pharm. Zentrh. 1911, 240.)**

Die Herstellung eines, nach dem Erstarren in 5—6 Tagen Eisenhärte erlangenden Steinkittes aus einem Gemenge von 9 Tl. gut gebrannter Ziegelerde, 1 Tl. Bleiglätte und der nötigen Menge Leinöl ist in **Polyt. Notizbl. 1855, 128** beschrieben. Die zu verbindenden oder zu überziehenden Gegenstände müssen wie in der Originalarbeit hervorgehoben ist, vorher leicht angefeuchtet werden.

Nach **R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1868, Nr. 17** erhält man einen fest bindenden Steinkitt aus einem Gemenge gleicher Teile Kieselgur und Bleiglätte unter Zusatz von $^1/_2$ Tl. frisch gelöschtem Kalk. Die Masse wird mit Leinölfirnis zu einer dicken Paste angerieben.

Oder man kocht 7 Tl. Leinöl mit 4 Tl. gemahlener Umbra 2—3 Stunden, setzt der heißen Mischung 4 Tl. gelbes Wachs zu und verknetet sie noch warm mit $5^1/_2$ Tl. Kreide und 11 Tl. Bleiweiß. **(D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 48.)**

Zur Bereitung eines haltbaren Kittes für Aquariumgläser verknetet man gleiche Teile Schwefelblumen, gestoßenen Salmiak und Eisenfeilspäne mit Leinölfirnis und Bleiweiß. **(Dingl. Journ. 210, 320.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 120** erhält man einen Glaserkitt (Bleiweiß-Spachtelkitt), indem man in Leinöl dick angeriebenes Bleiweiß mit einer Mischung aus 1 Tl. Leinölfirnis, 2 Tl. Terpentinöl und 2 Tl. Sikkativ bis zur Dicke gewöhnlicher Ölfarbe verdünnt und nunmehr soviel trockene, geschlemmte Kreide zusetzt, bis die Kittkonsistenz erreicht ist.

Der schnell erhärtende Bleiglätte-Glycerinkitt wurde zum ersten Male von **Hirzel (D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 45)** dargestellt.

Versuche von **Th. Morawski** ergaben, daß ein Kitt aus 50 g Bleiglätte und 5 ccm Glycerin die größte Festigkeit zeigt. Es ist nicht vorteilhaft, Wasser zuzusetzen, da die Festigkeit des so zubereiteten Kittes nach einiger Zeit nachläßt. **(E. P. 4381/80.)**

Dieser Bleiglätte-Glycerinkitt eignet sich ebenso wie eine heiß eingegossene Schmelze von Schwefel und fein gepulvertem Bimsstein, besonders zum Abdichten von Aquariumgläsern, gegen die Metallumfassung. Bedingung ist aber stets, daß die Kittstellen absolut rein, fettfrei und trocken sind. Es empfiehlt sich ferner die zu verkittenden Flächen vorher mit konzentriertem Glycerin zu bestreichen und das Bleiglätte-Glyceringemenge sofort nach dem Anteigen zu verwenden, da der Kitt bald erhärtet und dann so hart wird, daß man ihn nur mit Hammer und Meißel wieder lösen kann. **(Techn. Rundschr. 1907, 247.)**

Zur Herstellung eines schnell erhärtenden schmiegsamen Bleiglättekittes mischt man Bleiglätte mit Glykol statt des bisher verwendeten Glycerins. 25% Glykol führen zu einem in 1 bis 2 Stunden erhärtenden Kitt, eine Masse aus 90 Tl. Bleiglätte und 10 Tl. Glykol erhärtet schon in wesentlich kürzerer Zeit, während die Glycerinkitte erst nach 6—8 Stunden hart werden. **(D. R. P. 302 852.)**

Zur Herstellung von wasserdichten Ausfugebändern für Verglasungen behandelt man das zugeschnittene Band zuerst mit einer wässerigen Bleiweißemulsion, dann noch feucht mit einer Mischung von geschmolzenem Harz, Terpentin, Firnis, Bleiweiß und Mineralfarbe, trocknet und überzieht das Band nach vorherigem Einweichen in Wasser auf einer Seite mit einer durch erhöhten Bleiweißgehalt verdickten Harz-, Terpentin-, Firnis-Mineralfarbemischung, auf der anderen Seite mit einem trocknenden Öl. Diese Bänder sollen den Glaserkitt ersetzen, jedoch dauerhaftere, namentlich gegen die Atmosphärilien beständigere Fugendichtung bewirken. **(D. R.P. 238 780.)**

691. Glas-Glas-(Wandplatten-)-, ferner Porzellankitt.

Zur präzisen, mechanisch nicht mehr trennbaren Vereinigung optischer Gläser erwärmt man die beiden genau parallel geschliffenen, durch Anpressen in optischen Kontakt gebrachten Glasstücke auf Temperaturen, die weit unterhalb des Schmelzpunktes und auch unterhalb der Kühltemperatur der Gläser liegen. Man kann so zwei Glasstücke bei einem 60—80° unter ihrer Kühltemperatur liegenden Wärmegrad innerhalb einer Stunde völlig untrennbar verbinden, wobei allerdings vorausgesetzt ist, daß die Kühltemperaturen der beiden Glassorten nicht zu stark differieren. Quarzglasstücke ließen sich ebenfalls bei einer Temperatur etwas unter 1200° vereinen. **(R. G. Parker** und **A. J. Dalladay,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 139.)** Vgl. **P. Krais, Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, I, 172.**

Eine Komposition, die sich ihrer Durchsichtigkeit wegen zum Kitten von Glasstücken besonders eignet, stellte nach **Dingl. Journ. 1851, II, 397 S. Lenher** aus Kautschuk, Mastix und Chloroform her. Der Leim, dem man zur Erhöhung der Elastizität ev. noch mehr Kautschuk zusetzt, wird kalt verwendet.

Um Glas auf Glas zu kitten, bestreicht man nach **Die Welt d. Techn. 1911, 57** die beiden Platten in üblicher Weise mit erwärmtem Kanadabalsam und bringt sie mittels Klammern aufeinandergepreßt, in einen kalten Gasofen, den man allmählich auf 100° erwärmt und nach einer Stunde abstellt. Nach dem langsamen Erkalten des Ofens sind die Gläser fest verkittet.

Als Deckglaskitt für mikroskopische Zwecke eignet sich ein gelinde geschmolzenes Gemenge von 3 Tl. Canadabalsam und 1 Tl. frisch geglühtem Zinkweiß. — Um Deckscheiben von Glas auf die mit Spiritus gefüllten Präparatenzylinder anatomischer Sammlungen dicht und spritfest aufzukitten, kann man sich entweder eines Kittes aus Braunsteinpulver und Natronwasserglas bedienen, oder man verwendet einen Leinöl-Mennigekitt. Ersterer muß rasch und in der Kälte aufgetragen werden, da er schnell erhärtet, er schließt die Gläser dauerhaft. Der andere Kitt muß bei mäßiger Wärme aufgetragen werden und kann auch wieder abgelöst werden, ohne das Glas zu beschädigen, was bei dem ersten nicht der Fall ist. Mit starkem Alkohol erweicht er zwar, ohne daß jedoch der Verschluß der Präparatengläser undicht würde. (**Elsners Chem.-techn. Mitt. 1865, S. 116.**)

In **Chem.-Ztg. 1921, 146** ist ein einfaches Verfahren des Kittens von Spiegelskalen nach einer Methode von **E. Pollak** angegeben.

Die Verwendung des Chromleimes, bestehend aus 5—10% trockener Gelatine, 1% Kaliumbichromat und der nötigen Wassermenge als Glaskitt, ist das erstemal empfohlen von **H. Schwarz** in **Dingl. Journ. 218, 61.**

Nach **Techn. Rundsch. 1913, 221** wird ein Kitt, der Glas mit Glas verbindet, bei mittleren Temperaturen nicht weich wird, durchsichtig und wasserbeständig ist, schnell trocknet und auch nach Jahren leicht wieder entfernbar ist, am besten hergestellt durch Lösen von 25 Tl. blondem Schellack und 20 Tl. venezianischem Terpentin in 20 Tl. 96proz. Spiritus und 35 Tl. Äther. Weitere Vorschriften zur Herstellung solcher durchsichtiger, farbloser Kitte finden sich im Original.

In einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 579** wird empfohlen, Sprünge oder Risse in Glasapparaten mit Bakelit auszubessern; ebenso kann man auch gläserne Gegenstände, wenn man sie in eine verdünnte alkoholische Lösung von Bakelit eintaucht und die Gegenstände gleich darauf auf 120° erhitzt, mit einer harten, festen Schutzschicht überziehen.

Nach **Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 110** befestigt man Glasbuchstaben auf Glastafeln mit einem sofort zu verwendenden Klebstoffgemenge aus Bleiweiß, Kreide und Leinölfirnis. Die Buchstaben halten sofort und brauchen nicht gestützt zu werden.

Um Buchstaben auf Glas zu befestigen, verwendet man als Klebmittel nach **Tischl.-Ztg. 1910, 371** entweder Wasserglas oder einen Kitt aus 100 Mastix, 200 Bleiglätte, 100 Bleiweiß und so viel Leinölfirnis, daß eine eben noch streichbare Masse entsteht.

Zur Befestigung von Buchstaben an Schaufenstern wird nach *Breuer*, Kitte und Klebstoffe, ein Kitt verwendet, der aus 15 Kopallack, 5 Firnis, 3 Terpentin, 2 gereinigtem Terpentinöl, 5 flüssigem Marineleim und 30 gelöschtem Kalk besteht. Den Marineleim erhält man durch Lösen von 1 Tl. feingeschnittenem Kautschuk in 12 Tl. Petroleum (2—3 Wochen warm stehen lassen) und Zusammenschmelzen des Produktes mit 2 Tl. syrischem Asphalt. Auch ein gewöhnlicher Glaserkitt mit einem Zusatz von etwa 5% Mixtion soll gute Dienste tun. Schwerere Buchstaben werden nach dem Kleben während einiger Wochen durch unterklebte Glasstückchen am Abgleiten verhindert.

Zur Herstellung eines Kittes zum Verputzen oder Überziehen von Wänden und zum Ankitten von Kunststein- oder Glasplatten auf Fassaden vermischt man nach **Ö. P. Anm. 2988/11** Zement, Terpentin, Harz, gekochtes Leinöl, mineralische Füllstoffe und Wasser. Zur Befestigung schwerer Glasplatten an Wänden sind dieselben Kitte verwendbar, wie man sie benützt, um emaillierte oder lackierte Blechtafeln an Wänden zu befestigen, häufig empfiehlt sich jedoch je nach dem Untergrund besser ein Asphaltkitt.

Vgl. D. R. P. 113 924: Verkitten von Glastafeln mit Mauerflächen mittels eines heiß bereiteten Gemenges von Schlemmkreide, Leinölfirnis und Harz.

Nach **C. Testmann** trägt die Schuld an dem Abfallen von Wandplatten weder deren Beschaffenheit, noch sind es die so äußerst gering verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Platten und Mörtel, sondern entscheidend ist ausschließlich die Arbeitsweise beim Ansetzen. Die Plattenverleger gehen von der irrigen Ansicht aus, daß dem Mörtel kein Wasser entzogen werden darf, und sie arbeiten daher mit wassersatten Platten, die im Gegensatz zu den nur wenig genäßten Platten am Mörtel nicht haften können. (**Sprechsaal 48, 65, 78.**)

Zum dauerhaften Befestigen von Tafelglas auf einer harten plastischen Masse wird das Glas nach Sprechsaal 1912, 35 zweckmäßig an der Klebstelle zuerst mit dem Sandstrahl aufgerauht und dann mit einem Gemenge von Wasserglas und Zement oder mit Glaserkitt oder mit einem Gemenge von Wasserglas und Schlemmkreide bestrichen und so untrennbar mit der Masse verbunden.

Zum Zusammenkitten von Porzellanisolatoren verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1910, 339** am besten reinen Portland- oder Marmorzement, ev. leistet auch der im Handel befindliche „Brosalitkitt", der ähnliche Eigenschaften besitzt wie der Bleiglätte-Glycerinkitt, gute Dienste.

Ein guter Porzellankitt wird nach **Farbe und Lack 1912, 246** hergestellt aus einem Gemenge von 20 Tl. Bleiweiß und 12 Tl. weißem Pfeifenton, das man in 10 Tl. kochendes Leinöl einknetet.

Oder man rührt in eine sehr dicke Auflösung von Gummi arabicum in Wasser Gips ein, bis die Mischung eine gewisse Konsistenz erreicht hat, trägt diese mittels eines Pinsels auf die Bruch-

enden des Porzellans auf und drückt sie fest aufeinander. In drei Tagen ist der Kitt hart. **(D. ill. Gewerbeztg. 1873, Nr. 38.)**

Oder man bestreicht die Kittstellen mit einem dicken Brei von 2 Tl. gepulverten gebrannten Austerschalen, 1 Tl. gepulvertes Gummi arabicum und Eiweiß oder Wasser, und läßt bei gelinder Wärme trocknen. Vgl. den Hausenblasenkitt in **Dingl. Journ. 128, 77.**

Über Herstellung des „Krystallporzellankittes" durch Lösen von Gelatine in Essigsäure und über seine Verwendung (Bestreichen der erwärmten Bruchflächen mit dem Kitt und 12—14stündiges Liegenlassen der aneinandergepreßten Stücke) siehe **R. Böttger, D. Ind.-Ztg. 1877, 238.**

Einen Kitt für Porzellan, Glas, Perlmutter u. dgl. erhält man nach **L. Knaffl, Dingl. Journ. 181, 239** aus einer Lösung von 3 Tl. Leim in 8 Tl. Wasser, die man unter Zusatz von 0,5 Tl. Salzsäure und 0,75 Tl. Zinkvitriol 10—12 Stunden auf 80—85° erwärmt, worauf man den nun nicht mehr gelatinierenden Leim durch Absitzenlassen und Filtrieren klärt bzw. reinigt.

Einen haltbaren, jedoch weder Hitze noch Nässe vertragenden Kitt erhält man nach **Böttger, Polyt. Notizbl. 1859, 95** aus 20 Tl. arabischem Gummi, 80 Tl. Alabastergips und Wasser oder aus 2 Tl. salpetersaurem Kalk, 20 Tl. arabischem Gummi und 25 Tl. Wasser oder aus 2 Tl. schwefelsaurer Tonerde mit 250 Tl. Gummischleim.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 8** erhält man einen Porzellankitt durch Verkneten von Alabastergips mit einer Lösung von 800 Tl. Benzin, 20 Tl. Kautschuk und 180 Tl. Mastix.

Nach **Südd. Apoth.-Ztg. 1910, 718** rührt man zur Herstellung eines Glas- oder Porzellankittes 4 Tl. Stärke, 6 Tl. Kreide, 12 Tl. Branntwein und 6 Tl. Wasser zu einem Brei an, kocht ferner 2 Tl. Leim, 2 Tl. Terpentin und 6 Tl. Wasser und vereinigt Brei und Lösung.

Ein Kitt wird nach **D. R. P. 69 038** erhalten aus 50 Tl. zum Sieden erhitztem, filtriertem Kolophonium mit 2,5 Tl. Terpentin- und 5 Tl. Harzöl; dem siedenden Gemenge mischt man 42,5 Tl. Portlandzement bei und läßt erkalten.

692. Glas-Metallkitte.

Zum Aufkitten von Medaillen auf Glas (Porzellan) bereitet man einen Kitt aus 2 Tl. feingepulverter Silberglätte und 1 Tl. trockenem Bleiweiß mit 3 Tl. gekochtem Leinöl und 1 Tl. Kopallack. **(Der prakt. Techniker 1873, 116.)** Oder: 2 Tl. Leim werden mit 1 Tl. Leinölfirnis oder $^{3}/_{4}$ Tl. venezianischem Terpentin bis zur vollständigen Vermischung gekocht. Die zusammengekitteten Gegenstände müssen 48—60 Stunden lang zusammengebunden ruhig sich selbst überlassen werden, nach welcher Zeit der Kitt völlig fest geworden ist. **(Jahrb. f. prakt. Pharm. 10, 249.)**

Zum Aufkitten von Metallplatten auf glatte Glasflächen kann man nach **Sprechsaal 1911, 46** verwenden: entweder eine Mischung aus Bleiglätte mit Glycerin oder einen Mennigekitt, den man aus gleichen Teilen Mennige und Bleiweiß mit 3 Tl. Leinöl und 1 Tl. Kopallack herstellt, oder einen Wasserglaskitt, der bei reinen, vollkommen ebenen Platten allein, sonst unter Zusatz von Schlemmkreide und Zinkstaub aufgestrichen wird. Es empfiehlt sich, die aufeinander zu klebenden Platten vorher aufzurauhen.

Als bester Kitt zum Befestigen, z. B. von messingnen Brennern auf den Glasgefäßen der Petroleumlampen, wird eine Harzseife empfohlen, bereitet durch Kochen von 1 Tl. Ätznatron und 3 Tl. Kolophonium in 5 Tl. Wasser, die mit der Hälfte Gips zusammengeknetet wird. Der Kitt besitzt große Bindekraft, wird von Petroleum nicht durchdrungen, verträgt die Wärme sehr gut und erhärtet schon nach $^{1}/_{2}$—$^{3}/_{4}$ Stunde. Von Wasser wird der Kitt nur oberflächlich angegriffen. Durch Zusatz von Zinkweiß, Bleiweiß oder zerfallenem Kalk statt des Gipses wird das Erhärten verlangsamt. **(Dingl. Journ. 183, 500.)**

Als Kitt für Messing auf Glas eignet sich ein zum Sirup eingedampftes Gemenge von Leimlösung und Kalkmilch. **(Dingl. Journ. 180, 242.)**

Zur Herstellung eines Glas- und Porzellankittes, der sich auch zum Verbinden dieser Körper mit Metall und Holz eignet, schmilzt man nach **C. Scheibler, Dingl. Journ. 180, 492**, 1 Tl. Wachs, 2 Tl. Guttapercha und 3 Tl. Siegellack, vermischt innig und läßt in Stangenform erkalten; vor dem Gebrauch werden die Verbindungsstellen ebenso wie der Kitt angewärmt.

Zum Kitten von Drahtglasplatten, die als Oberlicht im Straßenniveau begehbar und widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse verlegt werden sollen, verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1909, 569** zweckmäßig einen Kitt, den man durch gründliches Schlagen und Kneten eines Teiges von warmem Steinkohlenteer und völlig trockenen gesiebten Füllmaterialien, wie z. B. Schlemmkreide, Graphit, Knochenkohle oder Glasmehl, erhält. Die Fugen müssen trocken und staubfrei sein und es soll zweimal, zuerst bei warmem und dann bei kühlerem Wetter gekittet werden. Schließlich folgt dann ein Anstrich von Asphalt oder Teer, mit dem man die Fugen und die Kittmasse völlig gegen das Glas abdichtet.

Zur Herstellung eines Kittes für in Holz- oder Eisenrahmen zu befestigende Glasfenster sowie zum Spachteln von Eisen und Holz erhitzt man fetten Ton in gepulvertem Zustande während 2—3 Stunden offen auf 100° und rührt ihn dann mit 2 proz. wässeriger Essigsäure zu einem dicken Brei an. Der unveränderliche gut haftende Kitt ist ebenso wirksam und doch wesentlich billiger als Glaserkitt, da zu seiner Bereitung kein Öl nötig ist. **(D. R. P. 295 255.)**

Zur Befestigung von Damenhutnadeln in Krystallglasknöpfen wird nach **Techn. Rundsch. 1909, 571** am besten ein sofort zu verarbeitender Brei von 5 Tl. Glasmehl, 10 Tl. Fluß-

spatpulver und 25 Tl. Wasserglas verwendet. Nach einigen Tagen ist der Kitt erhärtet und bewirkt die dauernde Verbindung der beiden Stücke, wenn die Kittstellen vor der Verkittung gut, besonders von Fett gereinigt wurden. Bei Anwendung eines Bleiglätteglycerinkittes müssen Stahlnadel und Loch vorher mit Glycerin bestrichen werden. Man kann übrigens auch ein Gemenge von Schellack und Glasmehl warm in die Löcher einkneten, die angewärmten Stahlnadeln einstecken und darin erkalten lassen. **(Seifens.-Ztg. 1912, 1262.)**

Zum Einkitten von Glühlampen in Metallhülsen verwendet man nach **Köhler, S. 211** einen gegen höhere Temperaturen widerstandsfähigen, nichtleitenden Kitt, den man durch Verkneten eines längere Zeit geschmolzenen Gemenges gleicher Teile Trinidadasphalt und Kolophonium mit Chinaclay u. dgl. gewinnt. Die Mengenverhältnisse müssen so gewählt sein, daß sich die Masse leicht gießen läßt.

Nach **D. R. P. 109 585** verwendet man zum Einkitten von Glühlampen einen Kitt, der aus einer Mischung von 85 Tl. Porzellanscherbenmehl, 15 Tl. geschlemmtem Feldspat und der zur Verarbeitung nötigen Menge Wasserglas besteht.

Nach **J. Hartley** wird ein Kitt für Glas und Metall hergestellt aus einer mit etwas Glycerin und Mennige versetzten, konzentrierten Lösung von Asphalt in Teeröl. **(Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 646.)**

Zur Herstellung eines Glas-Metallkittes, der kochendem Wasser widersteht, wird in **Techn. Rundsch. 1906, 268** empfohlen, ein nach einigen Tagen erhärtendes Gemenge von 10 Tl. geschlemmtem Glasmehl, 20 Tl. Flußspatmehl und 60 Tl. Wasserglas zu verwenden oder die in einer Stunde erhärtende wasserunlösliche Kalkseife aus 7,5% Ätznatron, 37% Wasser und 22,5% Kolophonium, in die man 35% Gips einrührt.

Zum Aufkitten von Metallbuchstaben auf Glas wird nach **Farbe und Lack 1912, 246** ein erwärmtes Gemenge von je 9 Tl. Mastix und Bleiweiß, 18 Tl. Bleiglätte und 27 Tl. Leinöl verwendet.

Zum Aufkleben von Metallringen auf Glas füllt man den Ring nach **E. Werner, Seifens.-Ztg. 1912, 1262** mit geschmolzenem Alaun aus, setzt das Glas auf und richtet den Gegenstand nach einigen Minuten gerade.

Als Ausgußmasse für Bleiverglasungen oder deren Imitationen setzt man einem verrührten Gemenge von Blei- und Aluminiumpulver mit Zement, Gips, Bimsstein, Gummi arabicum und tierischem Leim Flußsäure zu, um das feste Anhaften der gut gießbaren und schnell erhärtenden Masse am Glase herbeizuführen. **(D. R. P. 225 089.)**

Zum Kitten von Glas, Metall u. dgl. verwendet man nach **D. R. P. 226 004** einen bei etwa 200° schmelzenden Kitt, den man erhält, wenn man 10 g Phosphoroxychlorid mit 25 g Wasser zur Metaphosphorsäure eindampft und unter ständigem Erhitzen mit 2 g geglühtem Zinkoxyd, 1,5 g Borsäure und 3 g Silberoxyd versetzt. Die beim Erhitzen plastische, erstarrt jedoch porzellanartige, widerstandsfähige Masse dient auch direkt zur Ausfüllung von Fugen.

Zur adhäsiven Verbindung von Glas, Porzellan, Steingut u. dgl. mit gleichartigen Materialien oder mit Metallen wird in **D. R. P. 56 395** vorgeschlagen, eine bei 170° schmelzende Legierung von 666 Tl. Blei, 333 Tl. Zinn und 200 Tl. Wismut als Bindemittel in flüssigem Zustande aufzutragen.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 284** schafft man eine dichte Verbindung zwischen Glas- und Bleiröhren durch Eingießen des Amalgames von 2 Tl. Wismut, 2 Tl. Zinn und 18 Tl. Quecksilber in die erwärmte Stoßfuge der beiden Röhren.

Zum direkten Verlöten von Glas mit Metall brennt man in die Oberfläche einer mit Schmirgelpapier aufgerauhten Glasröhre eine kolloidale Lavendelöl-Platinlösung bei Rotglut ein, bringt diese Röhre in ein innen verzinntes Metallrohr und bewirkt die Vereinigung beider mittels Zinnlotes. In **A. P. I 046 048** sind noch weitere Verfahren zur Herstellung solcher Bindungen beschrieben.

693. Porzellan-(Stein-)Metall-, ferner Wasserglaskitte.

Die echten Kitte für Glas und Porzellan sind Glasflüsse, d. h. geschmolzenes kieselsaures Blei mit kieselsauren Blei-Borverbindungen; die mit ihnen gekitteten Gegenstände aus Porzellan können geradeso wieder gebraucht werden, wie die vorher unverletzten; sie widerstehen der Einwirkung nicht allein von kaltem und heißem Wasser, sondern auch von schwachen Säuren. Ein solcher Glasfluß wird z. B. aus 4 Tl. Mennige, 4 Tl. gebranntem Borax und $^1/_2$ Tl. Kreide durch Verschmelzen erzeugt; man gießt den Fluß in Wasser, mahlt die Masse, streicht sie breiförmig in die Risse und brennt den Kitt in der Muffel ein. **(Chem. Zentr.-Bl. 1862, Nr. 12.)** [540.]

Zum Verkitten von Isolatoren aus Porzellan mit Eisen verwendet man nach **F. P. 452 671** einen Kitt aus gleichen Teilen Zement und syrischen Harz (Asphalt) vom Schmelzpunkt 140°.

Zur Befestigung von Metallkappen auf Isolatoren kann man nach **Techn. Rundsch. 1913, 207** (woselbst sich auch weitere Vorschriften finden) ein heiß anzuwendendes Gemenge von 80 Tl. Kolophonium, 10 Tl. venezianischem Terpentin und 10 Tl. gebranntem Gips oder Ätzkalk verwenden.

Zum Aufkitten von Messingschildern auf Schalttafeln aus Marmor eignet sich nach **Techn. Rundsch. 1907, 85** ein verkochtes Gemenge von 7,5% Ätznatron, 37% Wasser, 22,5% Kolophonium und 35% Gips. Dieser warm anzuwendende, jedoch auf die kalten Schilder aufzustreichende Kitt, der im Gegensatz zum Glaserkitt den Marmor nicht fettfleckig macht, erhärtet nach 30—40 Minuten.

In Sprechsaal 1911, 575 finden sich 5 Vorschriften zur Herstellung brauchbarer Kitte für das Befestigen von Hutnadelspitzen in Steingutknöpfen. Man verwendet z. B. einen Kitt, der durch schnelles Zusammenrühren und Verarbeiten von 50 Tl. Schellacklösung, 45 Tl. Verbandgips und 5 Tl. Leimwasser erhalten wird. Dieser Kitt wird in sehr kurzer Zeit hart, während ein Gemisch von 40 Tl. Wasserglas und 60 Tl. Schlemmkreide zum Erhärten 6—8 Stunden braucht.

Nach **Dumas, Dingl. Journ. 125, 56** bestand der Kitt, mit dem man Eisen in die unteren feuchten Grundmauern einer alten Kapelle eingekittet hatte, aus reinem Bleioxyd, das in geschmolzenem Zustande in die Fugen eingegossen worden war.

Zur Herstellung eines Kittes zum Befestigen von Eisen in Stein mischt man 5 Tl. Portlandzement mit 2 Tl. Sand und 1 Tl. feingepulvertem, gebranntem (aber nicht gelöschtem) Kalk, setzt 2 Tl. Sand und noch 1 Tl. Kalkbrei, d. h. mit Wasser gelöschtem Kalk, und endlich noch so viel Wasserglaslösung (von 1,20 spez. Gewicht) hinzu, daß eine dicke, breiartige Masse entsteht, die mit dem zu befestigenden Eisen fest in die Öffnungen eingedrückt wird, nachdem vorher die Stellen sowie auch der Teil des Eisens, der befestigt werden soll, mit Wasserglaslösung befeuchtet worden waren. Diese Kittmasse erhärtet nach 48 Stunden vollständig. **(Pharm. Zentrh. 1866, Nr. 24.)**

Zum Einkitten von Eisen in Stein bedient man sich nach **Clément, D. Ind.-Ztg. 1867, 28** eines zusammengeschmolzenen Gemenges gleicher Teile Schwefelblumen und Graphitpulver.

Zum Einkitten von Schrauben oder Bolzen in Stein eignet sich nach **O. Rost, Tonind.-Ztg. 1879, 31** eine gießbare Masse aus Glycerin und trockener Bleiglätte, die an der Luft nach 15—30 Minuten erhärtet. Die Kittstelle ist gegen Temperaturen von 300° beständig.

Schmelzbare Metallzemente oder Vergußkitte (Schmelzpunkt etwa 120°), die sich besonders zum Eingießen von Eisen in Stein nach **Farbe und Lack 1912, 413** eignen, erhält man z. B. durch Verschmelzen von 150 Tl. Schwefel, 40 Tl. Graphit und 10 Tl. Eisenoxyd. Zu dieser Art von Kitten ist auch das Spencemetall [17] zu zählen. Nach einer anderen Vorschrift schmilzt man 8 Tl. gelbes Wachs, setzt 24 Tl. Eisenmehl, 5 Tl. Graphit, 2 Tl. Kolophonium und 1 Tl. Talg zu und verwendet den Kitt für Gußteile in warmem Zustande.

Um Eisen dauerhaft in Stein einzukitten, verschmilzt man nach **Farbe und Lack 1912, 246** 50 Tl. Braunkohlenteerasphalt mit 12½ Tl. Schwefel und verrührt in die Masse 25 Tl. Eisenspäne. Zur Erhöhung der Elastizität kann man noch Wachs oder Ceresin hinzufügen oder man kann den Kitt, um ihn etwas länger elastisch zu erhalten, nach dem Erkalten mit Terpentinöl verdünnen.

Ferner ist ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Infusorienerde und Bleiglätte und ½ Tl. frischgelöschtem Kalk mit Leinölfirnis geeignet, um Eisen in Stein zu befestigen oder schadhaft gewordene Steinverzierungen, Wasserreservoire usw. dauernd auszubessern. **(Polyt. Notizbl. 1869, Nr. 17.)**

Um Messing in Stein festzukitten, verwendet man ein bis zur völligen Plastizität verknetetes Gemisch von 2 Tl. feingesiebter Eisenteile und 1 Tl. feingesiebtem trockenem Ton mit scharfem Essig. Der Kitt ist nur frisch zu verwenden. **(D. Gewerbeztg. 1867, Nr. 9.)**

Zur Verbindung von Tonglocken mit unbearbeitetem Gußeisen kommen außer den üblichen mit Alaun, Harzseife, Leim, Gummi arabicum oder Eibischwurzel versetzten Stuckgipsgemengen oder statt Estrichgips nach **Techn. Rundsch. 1918, 206** noch Kittmischungen in Frage, die man z. B. durch Vermischen von 55 Tl. Eisenfeilspänen, 47 Tl. Kaolin, 2 Tl. Salmiak, 1 Tl. Schwefelblumen und 1 Tl. Salmiakgeist erhält. Weitere Vorschriften im Original.

Ein grauschwarzer Wasserglaskitt zum Ausfüllen von Stein, Eisen, Zink usw., der rasch erhärtet und politurfähig wird, besteht nach **Hager, S. 109** aus Antimonpulver und Wasserglas.

Beim Kitten von Stein, Glas, Porzellan mit einer konzentrierten Lösung von Wasserglas werden die Gegenstände etwa bis zur Wärme des siedenden Wassers angewärmt, worauf man die möglichst konzentrierte Lösung von Wasserglas erwärmt und mittels eines erwärmten Pinsels aufträgt; die bestrichenen Bruchflächen werden aneinandergedrückt, zusammengebunden und so mehrere Tage bei gelinder Wärme ruhig liegen gelassen. Wenn die Kittung gut ausgeführt worden ist, haften die gekitteten Stellen fester als die Gegenstände an den nicht gebrochenen Stellen. **(Elsners chem. techn. Mitt. 57, 228.)**

Als Kitt für Porzellan und Marmor wird auch die Mischung aus 2 Tl. geschlämmtem Flußspat und 1 Tl. geschlämmtem Glaspulver mit Natronwasserglas von 36° Bé empfohlen. **(Schrötter, Dingl. Journ. 153, 44.)** Vgl. **ebd. 142, 214.**

Um gesprungene Glasflaschen oder Steinkrüge mit Wasserglas zu kitten, werden die Flaschen vorher stark erwärmt, um einen luftverdünnten Raum in ihrem Innern zu erzeugen, und hierauf verkorkt, worauf man die Risse von außen mit Wasserglas überstreicht; beim Erkalten wird das Wasserglas in die Risse hineingedrückt. Die entkorkten Flaschen werden einige Stunden in die Wärme gestellt, hierauf mit Kalkwasser und dann mit reinem Wasser ausgespült. Diese mit Wasserglas behandelten gesprungenen Flaschen sind zur Aufbewahrung aller nicht saueren Flüssigkeiten geeignet. Gesprungene Porzellanschalen werden wieder wasserdicht, wenn man sie in der Wärme vollständig austrocknet, eine Auflösung von Wasserglas hineingießt, über Nacht stehen läßt, ausleert und langsam trocken werden läßt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 1367.)**

Über Herstellung von steinartig erhärtenden Kitten aus Wasserglaslösung und Calciumcarbonat und die Ursache der Erhärtung siehe **O. Kallauner, Chem.-Ztg. 1909, 1174.**

Zum Kitten von Marmor, Alabaster usw. wärmt man die Bruchflächen nach **Hager S. 110** leicht an und bestreicht mit einem Brei, der aus 100 Tl. Zinkoxyd, 10 Tl. Calciumcarbonat, 5 Tl. Magnesiumcarbonat, 10 Tl. phosphorsaurem Kalk, 5 Tl. phosphorsaurer Magnesia und Natriumwasserglas besteht.

Farbige Kitte erhält man durch Mischung feinst gesichteter Kreide mit Natronwasserglas als Grundmasse, der u. a. folgende Farbstoffe zugesetzt werden: Braunsteinschwarz (für Schwarz), Zinkstaub (für Grau), Chromoxydgrün (für Grün), Kobaltblau (für Blau), Zinnober (für Rot). **(Farbenztg. 1912, 2636).** — S. a. **Bd. II [518].**

694. Spezial-Steinkitte (Marmor, Mineralien usw.).

Zur Wiederherstellung von Marmorplatten füllt man nach **D. Tischl.-Ztg. 1910, 864** die Löcher oder schadhaften Stellen mit Gips oder mit Schellack aus. In ersterem Falle überstreicht man nach dem Erhärten mit starker weißer Politur und poliert oder reibt mit Wachs ein. Der Schellack wird mit warmem Eisen in die Vertiefungen eingedrückt und nachträglich evtl. mit Bimsstein und etwas Öl leicht abgeschliffen.

Nach **Techn. Rundsch. 1906, 158** ist der geeignetste Marmorkitt, der auch unter Wasser hält, ein Gemenge von gleichen Teilen Portlandzement und feinem Sand, dem man zur Beschleunigung der Erhärtung nach dem Anrühren mit Wasser etwas Wasserglaslösung zusetzt.

Oder: 12 Tl. Zement, 6 Tl. Schlämmkreide, 6 Tl. feiner Sand und 1 Tl. Kieselgur (Infusorienerde) werden mit Natronwasserglas zu einem dickflüssigen Brei verknetet. Mit dieser Masse werden die Bruchflächen des Marmors sorgfältig bestrichen, die Stücke genau aufeinander gepaßt und bis zur vollständigen Erhärtung etwa 24 Stunden der Ruhe überlassen. **(Industrieblätter 1871, Nr. 51.)**

Ein Kitt für Wasserbehälter aus Marmorplatten ist in **D. Ind.-Ztg. 1874, Nr. 7** beschrieben.

Wachs und Kolophonium zu gleichen Teilen werden bei sehr gelinder Wärme zusammengeschmolzen, und mit der genügenden Menge feinen Marmorstaubes versetzt. Der erkaltete, fest gewordene Kitt wird auf die hinreichend erwärmten Marmorbruchflächen aufgetragen, wo er schnell schmilzt, in den Marmor eindringt und, einmal erstarrt, fest bindet. **(D. Gewerbeztg. 1868, Nr. 52.)**

Als Kitt für Gegenstände aus Serpentin kann nach **Hanstein (Pharm. Zentrh. 1863, 673)** eine heiße Schmelze von 1 Tl. burgundischem Harz mit 3 Tl. Schwefelblumen dienen. Die Bruchstücke werden so heiß gemacht, daß der geschmolzene Kitt, auf die Bruchflächen gegossen, völlig flüssig bleibt, worauf man die Serpentinstücke schnell fest aneinander drückt und sie bis zum Erkalten mit einer starken Schnur zusammenbindet.

Zum Kitten von Versteinerungen wurde eine heiße Schmelze von 1 Tl. Kolophonium und 4 Tl. Walrat empfohlen. **(Dingl. Journ. 174, 53.)**

Zum Kitten von Mineralien, z. B. Bleiglanz, verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1910, 210** einen dicken Brei von Bleiglanzpulver oder Graphit mit dickem Wasserglas, den man auf die zuvor mit Salmiakgeist abgewaschenen Bleiglanzstücke aufträgt. Statt der genannten Zusätze zum Wasserglas kann man auch Aluminium- oder Silberbronze verwenden, die dem Kitt die entsprechende Färbung verleihen.

Ein warm aufzustreichender Steinkitt wird aus Leimgallerte und frisch gelöschtem Kalk hergestellt. Der wie Stein erhärtende, völlig wasserbeständige Kitt dient auch zum Kitten von Porzellan, Glas, Metall auf Metall (in welchem Falle dem noch warmen Kitt eine geringe Menge Schwefelblumen hinzugesetzt wird), und hält so fest, daß die Gegenstände eher an jeder anderen Stelle brechen als an der gekitteten. **(Dingl. Journ. 113, 316.)**

Steinkitt: 1 Tl. Fichtenharz, 1 Tl. Schwefel und 2—3 Tl. Steinpulver. **(E. Stoeck, Seifens.-Ztg. 42, 377 u. 400.)**

Zum Kitten von Terrakottafiguren schmilzt man nach **Farbe und Lack 1912, 84 u. 92** je 70 Tl. Fichtenharz und Bienenwachs und je 8 Tl. Eisenpulver und Quarzmehl mit 16 Tl. Schwefelpulver, verrührt die geschmolzene Masse, bestreicht die auf etwa 75° erwärmten Bruchflächen mit Terpentinöl, dann mit dem Kitt, preßt die Stücke aneinander und überstäubt die Fugen mit Terrakottamehl. Oder man bestreicht die gereinigten Bruchstellen so lange mit einer alkoholischen Schellacklösung (1 : 8), bis eine Schellackschicht von etwa $^1/_2$ mm Stärke entsteht, worauf man nicht mehr trocknen läßt, sondern den Überzug anzündet und die auf diese Weise mit geschmolzenem Schellack überzogenen Bruchstellen fest aufeinander preßt.

In **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 381** wird empfohlen, zum Kitten von Tonfiguren einen warmen, dick angerührten Schellackkitt aus gelbem Schellack und Spiritus zu verwenden.

Zum Kitten von Fayence- und Feuertongegenständen benützt man nach **H. Brand, Farbe und Lack 1912, 370** entweder einen aus Zinkweiß und Leinölfirnis bestehenden Zinkölkitt, der sich in luftdicht verschlossenen Blechgefäßen jahrelang hält, oder den zwar nicht haltbaren, jedoch ebensogut, wenn nicht besser klebenden Zinkoxychloridkitt, den man folgendermaßen bereitet: Man erhitzt einen eingetrockneten Brei von Zinkoxyd und Wasser, das 2% Salpetersäure enthält, in einem Tiegel zur Weißglut, mahlt die Masse nach dem Erkalten, verrührt

dieses vor Kohlensäurezutritt zu bewahrende Pulver mit 30—50gräd. Zinkchloridlösung und erhält so eine Masse, die binnen wenigen Minuten steinhart erstarrt. Soll das Gemenge langsamer erstarren, so mischt man dem Zinkoxyd 2% Boraxpulver zu oder verwendet eine verdünntere Chlorzinklösung.

Vorschriften zur Herstellung von Kitten für Steine und Tonwaren bringt schließlich **F. Sieburger** in **D. Ind.-Ztg. 1872, Nr. 36.**

695. Säure-, chlor-, öl-, druckfeste, ferner Fugenkitte. — Lösen gekitteter Stellen.

Einen rasch erhärtenden, säurefesten Kitt stellt man nach **D. R. P. 27083** aus einem Gemisch von Ton oder Kaolin mit den Fluorsilicaten der Alkalien, Erdalkalien oder Schwermetalle her.

Ein säurebeständiger Steinkitt besteht nach **Hager S. 110** aus 20 Tl. Asbestpulver, 10 Tl. Bariumsulfat und 20 Tl. Wasserglaslösung von 50° Bé. Einen beständigen, gegen Säure relativ unempfindlichen Kitt für Fußbodenplatten (Mettlacherplatten) erhält man durch Ausgießen der Fugen mit Asphalt. Es empfiehlt sich, auch die Unterlage der Platten nicht aus Zement, sondern aus Asphalt herzustellen.

Über einen Kitt zum Ausfüllen der Fugen in Säurebehältern, bestehend aus einer Schmelze von 20—30 Tl. Schwefel und 25 Tl. Glas- oder Bimssteinpulver siehe **Künzel, Journ. f. prakt. Chem. 92, 501.**

Ein säurebeständiger Kitt besteht aus der Lösung von 1 Tl. Kautschuk in 2 Tl. Öl und 3 Tl. Bolus. Den Dämpfen von Flußsäure und Kieselsäure widersteht jedoch ein Leinsamenkleister besser. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 832.)**

Als Kitt für Salzsäureleitungen aus Ton hat sich ein Gemisch von 3 Tl. Tonmehl und 1 Tl. Schamotte, mit Braun- oder Steinkohlenteer verarbeitet und mit Holzhämmern zu einer dichten Masse geschlagen, bewährt. Auch für die Leitungen, die nitrose Gase, Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd führen, eignet sich dieser Kitt, während für Salpetersäure und Essigsäure ein Gemisch von 19 Tl. Wasser, 1 Tl. 33grädiges Natronwasserglas und soviel Asbestmehl empfohlen wird, daß ein zäher, glatt zu brechender Brei entsteht, der gleich nach der Herstellung verwendet werden muß und nicht mit Wasser in Berührung kommen darf. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 307.)**

Ein chlorbeständiger Kitt, der sich besonders zum Abdichten der gläsernen Teile von Chlorentwicklungsapparaten eignet, wird nach **B. Tollens, Zeitschr. f. Chem. 1867, 594** hergestellt, durch Vermischen von käuflichem Zinkweiß mit dem gleichen Gewicht feinen Sandes und einer eisenhaltigen Chlorzinklauge vom spezifischen Gewicht 1,26. Der erhaltene Brei muß sofort auf den Kork oder die Glasröhre aufgestrichen werden, da er sehr schnell erhärtet.

Ein gegen Chlorgas und Säuredämpfe, nicht aber gegen atmosphärische Einflüsse und Feuchtigkeit widerstandfähiger Kitt wird nach **H. Flemming, Dingl. Journ. 246, 203** erhalten durch Vermengen von 1 Tl. Glycerin-Destillationsrückstand mit 3 Tl. Ton. Der Kitt verliert auch bei mehrstündiger Einwirkung von Chlorgas seine Plastizität nicht und ist daher besonders zum Abdichten der Bestandteile von Chlorentwicklungs- und Salzsäureapparaten verwendbar.

Ein gegen Schwefeldioxyd widerstandsfähiger Kitt oder Zement besteht nach einer Angabe in **Chem.-Ztg. 1921, 606** aus einem Teig von Wasserglas, 10 Tl. Quarzsand, 1 Tl. langsam bindendem Zement und 1 Tl. Schwefelblumen.

Als ölfester Kitt eignet sich nach **E. Stadelmann** (Ref. in **Techn. Rundsch. 1905, 649**) am besten der Mennige-Wasserglaskitt, während alle anderen Gemenge, die Siegellack, Harz, Bleiglätte und Glycerin, Eisenoxyd und Wasserglas, Marmorstaub, Zement, Glaspulver und Wasserglas enthalten, teils weil sie unter Öl schwammig aufquellen, teils ihrer Sprödigkeit wegen nicht in Betracht kommen. Außer dem Mennige-Wasserglaskitt kann man auch zur Schaffung von Verbindungen unter Öl den hartwerdenden, gut haltbaren Zinkoxyd-Wasserglaskitt verwenden.

Eine gegen Wasserdruck beständige Guß- oder Putzmasse besteht aus einem Gemisch von Harz, Öl, mineralischen Füllstoffen und Schwefel. **(D. R. P. 184 583.)**

Kitt für Wasserleitungsröhren aus Steingut: 4 Tl. guter Portlandzement werden mit 1 Tl. gutem ungelöschten Kalk in kleinen Portionen gemengt, mit wenig Wasser verknetet. Sofort zu verwenden. **(Chem.-techn. Repert. 1868, II, 8.)**

Zur völligen Abdichtung von Zementwannen oder -trögen eignet sich ein Dichtungsmittel aus 1 Tl. Zement, 2 Tl. Sackkalk und 7 Tl. Sand. **(M. Fabian, Tonind.-Ztg. 1917, 52.)**

Ein Kitt zum Verstreichen von Wandfugen wird nach **Ö. P. Anmeldung 6782/10** hergestellt aus 40 Tl. Bergkreide, 20 Tl. Gips, 20 Tl. Wiener Weiß, 10 Tl. Leim, 5 Tl. Farbe, 5 Tl. Lysol und der entsprechenden Wassermenge.

Zur Herstellung einer Füllmasse für Zementwandungen oder zu deren Ausfugung verkocht man Braunstein, Mennige, Bleiglätte, Leinöl und Terpentin und setzt der Masse unter weiterer Wärmezufuhr Guttapercha zu. Die wasserdichte Masse wird vor dem Gebrauch über starkem Feuer erhitzt und bewirkt erstarrend die Verbindung der Zementwandungen auch mit Metallen. **(D. R. P. 165 142.)**

Zur Abdichtung der Muffen glasierter Tonrohre eignet sich nach **Techn. Rundsch. 1905, 190** in erster Linie einer der in **Bd. II** [517] beschriebenen Asphaltkitte, die den Vorteil haben, zugleich säurebeständig zu sein.

Über Zement als Dichtungsmittel berichtet **H. Gravenhorst** in **Zentralbl. f. Zuck.-Ind. 1917, 531.**

Zum Abnehmen aufgekitteter Glasbuchstaben durchschneidet man die Kittschicht unter den Buchstaben nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 102** am besten mit einer dünnen Stahlsaite, die man an zwei Handgriffen befestigt und zwischen Glas und Buchstaben durchführt.

Zum Lösen von gekittetem Marmor verwendet man, allerdings mit großer Vorsicht, um den Marmor nicht zu beschädigen, eine Mischung von Salzsäure und Wasser. **(D. Tischl.-Ztg. 1911, 192.)**

Zur Entfernung erhärteter Zementlagen von Glasplatten werden die Gegenstände nach **D. R. P. 212 875** in einem geschlossenen Raum warmen Wasserdämpfen ausgesetzt, bis die Zementplatten vollständig durchdrungen sind und sich von der Glasplatte lösen.

Mineralfarben.

Weiße Mineralfarben.

Bleiweiß und weiße Bleifarben.

696. Literatur und Allgemeines. Schlämmung, Fällung; Farbton und -kraft.

Deutschl. Farben (Farbwaren) $^1/_2$ 1914 E.: 369118; A.: 1345838 dz.
Deutschl. Bleiweiß $^1/_2$ 1914 E.: 10314; A.: 66921 dz.

Munkert, A., Die Normalfarben. Beitrag zur Technik der Malerei für Techniker und Künstler. Stuttgart 1905. — Zerr, G., und R. Rübencamp, Handbuch der Farbenfabrikation. Lehrbuch der Fabrikation, Untersuchung und Verwendung aller in der Praxis vorkommenden Körperfarben. — Gentele, J. G., Lehrbuch der Farbenfabrikation. Bearbeitet von A. Buntrock. Braunschweig 1906. — Gentele, Farbenfabrikation. Braunschweig 1880. — Mierczinski, St., Erd-, Mineral- und Lackfarben. Weimar 1881. — Andés, L. E., Praktisches Handbuch für Anstreicher. 4. Aufl. Wien und Leipzig 1914. — Hebing, C., Die Materialien des Maler-, Anstreicher- usw.-gewerbes. München 1910. — Bersch, J., Die Fabrikation der Universal- und Lackfarben. Wien und Leipzig 1893; jene der Erdfarben. 3. Aufl. 1918. — Derselbe, Malerfarben und Malmittel. 1905. — Mierczinski, St., Handbuch der Farbenfabrikation. Wien und Leipzig 1898. — Bersch, J., Lexikon der Farbentechnik. Hinzuweisen wäre auch auf die Farbstofftabellen von G. Schultz, die allerdings in erster Linie die Teerfarbstoffe umfassen, ab S. 312 jedoch auch eine Übersicht der natürlichen und Universalfarben enthalten. — Siehe ferner: Bucherer, H. Th., Die Mineral-, Pflanzen- und Teerfarben. Leipzig 1913.

Über die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen, die allgemeinen Methoden zur Bestimmung des Farbtones, die Anordnung der Farben nach ihrer elementaren Basis, die gefärbten Naturprodukte, Herstellung und Eigenschaften der einzelnen Mineral- und Erdfarben unterrichtet in erschöpfender Weise das 1916 in Leipzig erschienene Werk von **F. Rose** und **P. Woringer.**

Eine umfassende, heute noch bedeutende Arbeit über Malerfarben veröffentlichte **R. Fresenius in Dingl. Journ. 1850, II, 361.**

Über die weißen mineralischen Farbkörper und ihre Verwendung in der Farbenfabrikation siehe **Farbenztg. 19, 1185 ff.** Vgl. **P. Beck, Chem. Ind. 26, 433 u. 470.**

Die Mineralfarben und ihre Industrie beschreibt **E. Remenovsky in Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 149 u. 156.**

Die Mineral- und Erdfarben sind zum Teil fertig gebildet in der Natur aufzufinden und werden dann im Grubenbau gewonnen oder sie werden künstlich durch Wechselwirkung chemischer Stoffe erzeugt. Die Mineralfarben werden in fein gepulverter Form mit einem Bindemittel verrieben und bilden dann, auf die Objekte aufgestrichen, je nach der Natur des Farbstoffes und des Bindemittels einen schützenden, glänzenden oder matten Oberflächenüberzug, der mehr oder weniger gegen äußere Einflüsse beständig ist. Die Anwendung der Mineral- und Erdfarben und die Art der Bindemittel ist in den Vorschriften und Literaturangaben des Abschnittes „Anstriche" beschrieben, im folgenden werden nur die Gewinnungsmethoden der einzelnen Farben nach ihrer Zugehörigkeit zu einzelnen Metallen bzw. Erden aufgeführt.

Zur fraktionierten Schlämmung einfacher oder gemischter mineralischer Stoffe (Erdfarben, Bleiweiß und andere Mineralfarben, Talkum, Graphit, Ruß, Ton, Kaolin) bis zur Entfernung aller nicht ultramikroskopischen Teile unterwirft man die Stoffe in der wässerigen Lösung organischer, die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigender Nichtelektrolyten (Eiweiß, Gelatine, Tragant, Agar, Leim, Gummi, Saponin oder auch Amylalkohol) einem mechanischen Schlämmprozeß

und erzielt so um so leichtere Ausflockung, je höher die Molekulargewichte jener kapillaraktiven hydrophilen Kolloide ist. Das Verfahren läßt sich auch auf Metallpulver anwenden, die man so in kolloidaler, für katalytische Zwecke geeigneter Form erhält. **(D. R. P. 294 908.)** Vgl. **[878 ff.]**.

Zur Gewinnung von Fällungsfarben wie Chromgelb (neutralem Bleichromat), Bleiweiß (basischem Bleicarbonat), Berliner-, Pariser-Blau und anderen schwerlöslichen Salzen der Schwermetalle elektrolysiert man ein bestimmtes Gemisch von Lösungssalz und Fällungssalz (Alkali- oder Ammoniumsalze) in starker verdünnter, wässeriger Lösung mit Anoden aus dem betreffenden Schwermetall oder dessen Legierungen und führt während der Elektrolyse Fällungssalz entsprechend dem Verbrauch seiner Säure zu. Zur Vermeidung jeder unzulässigen Anreicherung des Elektrolyten an Alkalihydroxyd wird dieses in wässeriger Lösung vermöge einer elektrolytischen Filtration in passenden, auch depolarisierend wirkenden Filterkathoden ausgeschieden und angehäuft und aus letzterem nach Maßgabe seines störenden Überschusses entfernt. **(D. R. P. 230 826.)**

Über die Nuancen der Mineralfarben, deren Wechsel zum Teil wie z. B. bei Bleiweiß, Kreide, Bariumsulfat, Ockerarten, Quecksilberoxyd und zum Teil auch beim Eisenoxyd durch die verschiedene Korngröße und Dichtung oder, wie beim Chromgelb, von der Wahl des Ausgangsmateriales und von der Fällungstemperatur oder schließlich von der Doppelsalzbildung und von Isomerieeinflüssen abhängig sind, siehe **H. Kühl, Farbenztg. 18, 854.**

Zum Vergleich der Farbkraft verschiedener Muster einer und derselben Mineral- oder Lackfarbe vermischt man sie nach **O. Beyer** mit einer weißen, schlechtdeckenden Farbe, z. B. Kreide, und vergleicht dann diese verdünnten Gemische miteinander. Außerdem vermag man durch den Schlämmversuch die Pulverfeinheit und damit die Farbkraft festzustellen, die um so größer ist je feiner das Pulver gemahlen wurde, und schließlich gestatten auch Volumgewicht und Schüttelgewicht einen Schluß auf die Pulverfeinheit der Farben, da die Ware größere Beimengungen von Fremdbestandteilen enthält, wenn die beiden Gewichte bei guter Pulverfeinheit niedrig sind. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 478.**)

Eine Anzahl von Teerfarbstoffen zur Imitierung von Erdfarben ist in **Farbenztg. 23, 888 und 917 zusammengestellt.**

Bleiweiß und weiße Mineralfarben.

697. Literatur und Allgemeines über Bleiweiß.

Wegge-Goadby, Bleivergiftungen und -aufnahme. Übersetzt von Teleky. Berlin 1921.

Über die Frage des Bleifarbenverbotes in Deutschland siehe **Rambousek, Chem.-Ztg. 37, 181.**

Blei ist als Metall (Staub, Buchdrucklettern, Bleiröhren) und in Form seiner Verbindungen, die ebenfalls durch Einatmen ihres Staubes oder mit den Händen zum Munde übertragen werden, giftig und führt zur chronischen Bleivergiftung, die früher, ehe man die Gefahr kannte, ganze Gewerbebetriebe befiel. Sie zählt so wie die vor dem Verbot der Phosphorstreichhölzer in dieser Industrie verbreitete Phosphornekrose zu den gefährlichsten Gewerbekrankheiten.

Nach Untersuchungen von **H. E. Armstrong** und **C. H. Klein**, die durch einen Aufsatz von **E. P. Balys** über die Giftigkeit von Bleiweiß veranlaßt wurde, kamen Verff. zu dem Schluß, daß nicht, wie **Balys** behauptet, beim Trocknen von Bleiweißfarbe eine flüchtige Bleikomposition entweicht, sondern daß die zuweilen auftretenden Giftwirkungen dem Terpentin der Farbe zuzuschreiben sind. **Baly** konstatierte übrigens dann selbst, daß es sich nicht um flüchtige, bleihaltige Verbindungen, sondern um ungesättigte Aldehyde handelt, die sich durch den Zusatz oxydierender Stoffe zum Leinöl bilden und die Vergiftungserscheinungen hervorrufen. Er empfiehlt daher zur Herstellung von Anstrichfarben die Verwendung von basischem Bleisulfat oder von Zinkweiß mit möglichst geringem Zusatz von Trockenmitteln. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 540** u. **639.**)

In neuerer Zeit wurden übrigens abermals Beobachtungen gemacht, die auf die Bildung flüchtiger Bleiverbindungen Bezug nehmen. **Hermann** weist darauf hin, daß Bleifarben, z. B. frisch aufgeschlämmtes Bleiweiß, während zweier Tage bleihaltige Dämpfe aussenden, die zu der bekannten Bleivergiftung der Maler führen. Nach der genannten Frist konnten solche Dämpfe nicht mehr nachgewiesen werden. **(Hermann, Zentralbl. 1919, IV, 725.)** — Vgl. **Chem. Ind. Beilage 1918, Nr. 17/18.**

Einen vollwertigen giftfreien Ersatzstoff für Bleiweiß, das, was Haltbarkeit und Deckkraft anbetrifft, nicht übertroffen wird und überdies nach dem Trocknen eine sehr elastische, den Temperaturschwankungen folgende Farbhaut bildet, wurde noch nicht gefunden; trotzdem vertreten zahlreiche Fachleute den Standpunkt, daß Bleifarben für Innenanstriche durchaus verboten werden müßten, während man sie, namentlich auf wenig saugenden Flächen wie z. B. Eisen, im Außenanstrich anwenden muß, weil man sie nicht entbehren kann. **(O. Meißl, Österr. Wochenschr. f. d. öff. Baudienst 1918, Heft 15.)**

Die Zahl ebenso wie der Verbrauch der Bleifarben nimmt jedoch trotz der überragenden Güte des Bleiweißes gegen früher immer mehr ab. Der Grund dürfte vor allem darin zu suchen sein, daß immer mehr fast gleichwertige Ersatzfarbstoffe auf den Markt kommen, die den

wesentlichsten Fehler des Bleiweißes, nämlich seine Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff, nicht haben, und so kommt es, daß, wohl auch infolge des in verschiedenen Kulturstaaten bestehenden Bleiweißverbotes von eigentlichen Bleifarben neben dem Bleiweiß nur noch die Bleichromate und die Bleimennige im großen Maßstabe erzeugt werden.

Eine ausführliche Arbeit über Bleiweiß und seine Ersatzmittel, namentlich über die Fabrikation und Anwendung von Zinksulfid, das zusammen mit Zinkoxyd das Bleiweiß vollkommen zu ersetzen vermag, und ihm, was deckende Kraft, Unveränderlichkeit und Plastizität anbetrifft, überlegen ist, von **M. Pipereaut** und **A. Vila** findet sich in **Bull. soc. d'encour. 1909, 521.**

Sehr zugunsten des Zinkweißes sprechen die Ergebnisse fünfjähriger, im Pasteurschen Institut ausgeführter vergleichender Versuche, denen zufolge dem Ersatz des Bleiweißes durch Zinkweiß nichts im Wege steht, da sich beide als Deckfarben so gleichartig verhalten, daß eine Entscheidung in dem einen Sinne nicht zu treffen ist. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1563.**)

Nach **Rose** (l. c.) produzierte Deutschland 1900 etwa 40 000 t Bleiweiß, es führte 1913 12 700 t aus und 2709 t ein. 100 kg kosteten 1914 60 M.

Bleiweiß kommt nur zum Teil als Pulver in den Handel, schon seit 1825, heute wird es in ausgedehntem Maße (besonders in Amerika) in den Fabriken selbst noch feucht mit Öl angerieben, von dem 10 kg genügen, um aus 100 kg Bleiweiß 30 l Wasser auszutreiben, das abgegossen wird. Man erzielt so homogene Mischungen des direkt verwendbaren Farbstoffes und mindert die Gefahr der Bleivergiftungen.

Zur Entfernung des Ölüberschusses und kleiner Wassermengen aus der Mischung von Bleiweiß mit Öl, wie sie bei der Abscheidung von Wasser aus der feuchten Bleiweiß-Wasser-Ölmischung erhalten wird, preßt oder zentrifugiert man das Gemenge. Das Verfahren läßt sich auch auf die Herstellung des Bleiweißes in der Weise anwenden, daß man das in saurer oder neutraler Lösung gefällte, noch Mutterlauge enthaltende Bleiweiß, ohne sie mit Wasser wegzuwaschen, mit Öl versetzt und die Mischung nach Abtrennung der abgeschiedenen Lösung preßt oder zentrifugiert. Man vermeidet so das sonst notwendige Trocknen und Mahlen des Bleiweißes, ohne Farbe, Deckkraft und Streichfähigkeit des Produktes herabzusetzen. (**D. R. P. 111 820.**)

Über das Verhalten der weißen Blei- und Zinkfarben in Anstrichmassen siehe **Band III, [152].**

Über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Bleiweißes, der Bleiglätte und der Mennige unter Anführung analytischer Methoden zur Bestimmung und Untersuchung der Rohstoffe und Hilfsrohstoffe siehe **M. Liebig jun., Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1671. — Vgl. L. S. Hughes, Chem.-Ztg. 1909, 635.**

Bleiweiß ist nach **E. Euston** auf Grund theoretischer Erwägungen eine Mischung der beiden amorphen Verbindungen $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$, die zuweilen noch krystallinisches Carbonat und Hydroxyd enthält. Es ist als eine Adsorptionsverbindung kolloidaler Natur aufzufassen, da es gelang Additionsverbindungen von Bleihydroxyd mit Kaolin, basischem Zinkcarbonat, Calcium- und Bariumcarbonat und mit dem Sulfat des letzteren herzustellen. die die annähernde Zusammensetzung

$$ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 3\,Pb(OH)_2; \quad 2\,CaCO_3 \cdot Pb(OH)_2; \quad 3\,BaSO_4 \cdot Pb(OH)_2, \quad 3\,BaCO_3 \cdot 2\,Pb(OH)_2$$

haben. Die mit Calcium- und Bariumsulfat erhaltenen Verbindungen besitzen nicht genügende Deckkraft, dagegen sind jene, die mit den Carbonaten von Zink und Barium erhalten wurden, gut deckende Farben, die das Bleiweiß zum Teil sogar übertreffen. Es scheint somit, als wären die Eigenschaften des letzteren nur an das Bleihydroxyd in kolloidaler Form, nicht aber an die Anwesenheit von Bleicarbonaten gebunden. (**Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 733 und 28, 129.**)

Der Hauptbestandteil des Bleiweißes ist jedenfalls basisches Bleicarbonat $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (**Hochstetter, Journ. f. prakt. Chem. 26, 338**), das man durch Schütteln von in Wasser suspendiertem Bleicarbonat mit Bleihydroxyd in reiner Form gewinnen kann. Die technische Gewinnung dieser schon von **Theophrast** und **Plinius** erwähnten hervorragenden Deckfarbe erfolgt nach dem holländischen und deutschen Verfahren durch Oxydation des Bleies durch den Luftsauerstoff und folgende Bildung des Carbonates mittels Kohlensäure, neuerdings auch auf elektrolytischem Wege, doch sollen diese letzteren Bleiweißsorten geringere Deckkraft besitzen. Diesen und anderen modifizierten Gewinnungsmethoden des Großbetriebes (französisches und englisches Verfahren) liegt stets das Prinzip zugrunde, durch Umsetzung von dreibasischem Bleicarbonat mit Kohlensäure ein wechselndes Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd und Bleihydroxyd (neben etwas schwefelsaurem und essigsaurem Bleioxyd) zu erzeugen. Dieses Gemenge bildet das Bleiweiß des Handels.

Die Prinzipien der beiden Hauptherstellungsmethoden lassen sich wie folgt zusammenfassen: Holländische Methode: Spiralig gerollte Bleiplatten werden in glasierte, zum Teil mit Bieressig gefüllte, in Pferdemist eingebettete Teertöpfe gestellt. Luftsauerstoff, Gärungswärme des Mistes und die während ihres Verlaufes entstehende Kohlensäure bewirken die Bildung des rohen Bleiweißes, das zur Entfernung von Bleiacetat mit Wasser ausgekocht, naß gemahlen und getrocknet wird. Deutsche Methode: Winkelförmig gebogene Bleiplatten werden in Kammern eingehängt, auf deren Boden sich Lohe und Essig befinden, und in die Kohlensäure eingeleitet wird. Das Verfahren führt stets zu rein weißem Bleiweiß, jedoch von etwas geringerer Deckkraft als jene des holländischen Bleiweißes, das hingegen zuweilen durch den bei der Mistgärung entstehenden Schwefelwasserstoff mißfarbige Stellen aufweist.

Stets, auch bei allen anderen Methoden, ist das primäre Einwirkungsprodukt von Essigsäure und Luftsauerstoff auf Blei der Bleizucker.



$$Pb + O + 2\,C_2H_4O_2 = H_2O + Pb(C_2H_3O_2)_2,$$

der nun auf zwei verschiedene Arten weiterreagiert:

1. $Pb + O + Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2\,Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ gibt mit CO_2 und $H_2O \rightarrow Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ + Essigsäure.
2. $PbO + H_2O + Pb(C_2H_3O_2)_2 = 2\,Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ gibt mit $CO_2 \rightarrow Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 + 3\,Pb(C_2H_3O_2)_2$ + Wasser.

Das französische Verfahren mit Bleiglätte als Ausgangsmaterial und die englische Methode (Bleiweiß aus Bleizucker) beschreibt **Rose** in seinem zitierten Buche, Leipzig 1916, S. 315.

698. Amerikanisches, Wultze- und Mild-Verfahren.

Der Bleiweißprozeß ist vollständig ausgearbeitet. Er beruht, wie erwähnt, auf der Umwandlung des metallischen Bleies unter dem Einfluß verdampfender Essigsäure zu essigsaurem Blei, das mit weiterem Blei eine basische Verbindung bildet, die mit zugeführter Kohlensäure unter Bildung von basisch kohlensaurem Blei reagiert, so daß wieder Essigsäure frei wird, die neue Bleimengen angreift, bis schließlich die völlige Umwandlung des Metalles in die weiße Deckfarbe vollendet ist. Eine übersichtliche Zusammenstellung und Beschreibung der wichtigsten Bleiweißverfahren in ihrer historischen Entwicklung von der holländischen Methode über das Klagenfurter zum deutschen und französischen Kammerverfahren, besonders eine genaue Schilderung der Methode von **Wultze (D. R. P. 173 105, 173 521, 181 399)** bringt **O. Wentzki in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2253.**

Über das sog. Mild-Bleiweißgewinnungsverfahren (Preßluft und überhitzter Dampf, s. u.), ferner über sog. sublimiertes Bleiweiß, gewonnen durch Erhitzen von Bleiglanz und Kondensation der Dämpfe, siehe die ausführlichen Abhandlungen von **C. D. Holley, G. W. Thompson** bzw. **L. F. Hughes** in **J. Soc. Chem. Ind. 1909, 403, 406** bzw. **405.**

Nach der amerikanischen Methode (Carter-Prozeß) zerstäubt man das geschmolzene Blei durch einen Dampfstrahl zu einem sandigen Produkt, von dem man nach dem Sieben 1500—2000 kg in hölzernen rotierenden Trommeln in der Weise weiterbehandelt, daß man am ersten, dritten und fünften Tage in drei Portionen zusammen 40 kg mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnter 80 proz. Essigsäure zugibt. Nach sieben Tagen beständigen Rotierens, Luftdurchleitens und Einblasens von Wasserdampf (auch öfterer Zugabe von etwas Wasser, wenn der Dampf zu trocken ist) vermahlt man die vom nicht umgewandelten Blei abgetrennte Masse mit Wasser, läßt sie als dünnen Brei zur Zurückhaltung der Bleikörnchen eine mit Querleisten versehene Holzrinne herunterfließen, behandelt mit Sodalösung und trocknet das gewonnene Produkt oder reibt es noch feucht mit Öl an. **(F. Winteler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1179.)**

Zur Gewinnung von Bleiacetat taucht man metallisches Blei in Essigsäure unter gleichzeitiger Behandlung mit Luft unter Druck und gewinnt so in wesentlich beschleunigtem Arbeitsvorgange die mit dem Stickstoff abgehenden Essigsäuredämpfe wieder. **(D. R. P. 173 521.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens leitet man Bleisalzlösung und Kohlensäure zur Erzielung eines kontinuierlichen Betriebes bei großer Produktion in möglichst kleiner Apparatur durch das gleiche Rohr und fördert die Bewegung der Flüssigkeit durch Verwendung von Injektoren oder Saugdüsen, die das Gas im Flüssigkeitsstrom fein verteilen. **(D. R. P. 173 105.)** Im **D. R. P. 181 399** ist dann schließlich eine Modifikation dieses **Wultze**-Verfahrens beschrieben, derzufolge man die unter dem Druck von etwa 5 Atm. befindliche Kohlensäure so in die Bleilösung eintreten läßt, daß noch ein Überdruck von mindest einer Atmosphäre bestehen bleibt. Je nach Art der Lösung erhält man so in kurzer Fällungszeit leichtes oder schweres Handelsbleiweiß.

In der Praxis verfährt man in der Weise, daß man das in Wasser granulierte, geschmolzene Blei in einem geschlossenen Bottich mit Essigsäure übergießt und nun von unten unter dem Druck mehrerer Atmosphären Luft in den Apparat leitet. In 4—5 Stunden können so 1200 kg Blei in stürmischer Reaktion, so daß der nur zum Teil gefüllte Bottich gekühlt werden muß, gelöst werden. Die entweichende Luft enthält noch genügend Sauerstoff, um in einem zweiten Lösebottich weiterwirken zu können, und erfährt schließlich die letzte Ausnützung ihrer Spannung zu anderen Arbeiten, also für Preß- oder Pumpzwecke. Die gesättigte Bleilauge wird dann in einem anderen geschlossenen Rührapparat mit gereinigtem, kohlensäurereichem Rauchgas während 2—3 Stunden unter Druck behandelt, in welcher Zeit die Fällung von 1500 kg Bleiweiß beendigt ist; man trennt es durch Dekantieren von der Mutterlauge, die in evtl. konzentriertem Zustande mit den Filterpreßwaschlaugen wieder dem Lösebottich zugeführt wird. Die Art der chemischen Betriebskontrolle, die Ausbeuteziffern, namentlich im Vergleich mit anderen Verfahren, bringt **O. Wentzki in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2253.**

In einer Berichtigung, die das Deutsche Bleiweißkartell zu dem Aufsatze über die Darstellung von Bleiweiß nach dem Wultzeschen Verfahren erläßt, finden sich zahlreiche, allerdings zumeist negative Angaben über Einzelheiten des Bleiweißprozesses, die für den Fachmann wertvolle Hinweise enthalten. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 209.)** Vgl. ferner die Erwiderung von **Kalkow, ebd. S. 400,** und die Replik, **ebd. S. 782.**

Nach dem Mildprozeß der Bleiweißerzeugung (mildes, ohne Säuren außer CO_2 hergestelltes Bleiweiß) zerstäubt man gewöhnliches Muldenblei durch einen auf die Oberfläche der Schmelze gerichteten Dampfstrahl, rührt die feinen Bleiteilchen in wäßriger Suspension mit Luft von niedrigem Druck 24—36 Stunden, scheidet aus dem gebildeten basischen Bleihydroxyd (zu 80% entstanden) das metallische Blei ab und rührt es in großen hölzernen Zylindern mit dem von der Kesselfeuerung kommenden gekühlten, entschwefelten und von Rußteilchen befreiten Kohlendioxydgas während 36 Stunden. Das erhaltene basische Bleicarbonat, das so aus nicht raffiniertem Ausgangsmaterial in fortlaufendem Betrieb schnell entsteht, bedarf keiner weiteren Reinigung. **(A. R. White,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1002.)**

699. Ältere Methoden der Bleiweißgewinnung.

Die Methode der Darstellung von Bleiweiß nach **Richardson** bestand der Hauptsache nach darin, granuliertes Blei, das mit Essigsäure unter Zusatz einer kleinen Menge Salpetersäure angefeuchtet worden war, in geschlossenen Kästen auf Horden ausgebreitet, einer Atmosphäre von Kohlensäure und heißen Wasserdämpfen auszusetzen. Die Kohlensäure wurde aus brennendem Koks oder einem Kalkofen entwickelt. **(Dingl. Journ. 112, 204.)**

Payen verwandelte das schwefelsaure Blei in kohlensaures Bleioxyd durch Behandlung mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak oder kohlensaurem Natron; das erhaltene Bleicarbonat wurde mit 1% basisch essigsaurem Blei versetzt und in die Form des gewöhnlichen Bleiweißes gebracht. Nebenprodukte waren schwefelsaures Ammoniak oder Glaubersalz. **(Dingl. Journ. 115, 442.)**

Nach dem Verfahren von **J. G. Dale** und **E. Milner** mischt man Bleiglätte, Bleioxydhydrat oder ein unlösliches basisches Bleisalz mit einem Äquivalent doppeltkohlensaurem Natron und soviel Wasser, daß das Ganze einen steifen Brei bildet. Diese Mischung wird in einer passenden Mühle gemahlen, wobei man die geeignete Konsistenz der Masse durch zeitweiliges Zugießen von Wasser reguliert, bis die Überführung der Bleiverbindung in kohlensaures Salz erfolgt ist. Das erhaltene Bleiweiß wird hierauf gut gewaschen und filtriert. Das kohlensaures Natron enthaltende Waschwasser wird auf doppeltkohlensaures Natron verarbeitet und wieder verwendet. **(Ber. 1870, 365.)**

Das Verfahren zur Bleiweißfabrikation von **Spence** beruhte auf der Tatsache, daß Bleioxyd und kohlensaures Bleioxyd in Lösungen von Ätzkali und Ätznatron löslich, in den Lösungen der kohlensauren Alkalien dagegen unlöslich sind. Erze, die Blei enthalten (oder Bleioxyd oder kohlensaures Bleioxyd), werden geröstet, um Oxyd oder Carbonat zu bilden, und hierauf mit Ätzlauge digeriert oder gekocht, wodurch ihr ganzer Bleigehalt klar farblos in Lösung geht, dagegen vorhandenes Eisen-, Kupfer-, Zinkoxyd nicht angegriffen werden; in die Bleilösung wird Kohlensäure geleitet, die sich mit dem Alkali verbindet, während Bleioxyd und Bleicarbonat sich niederschlagen; dann wird gebrannter Kalk hinzugesetzt und dadurch die Alkalilösung wieder ätzend gemacht, so daß sie wieder zur Extraktion frischer Bleierze angewandt werden kann. Das ausgeschiedene Bleiweiß wird von der Kalilauge getrennt gewaschen und getrocknet. **(Dingl. Journ. 182, 225.)**

Über Herstellung von Bleiweiß, durch Einleiten von Kohlensäure in das beim Rühren von 1 Tl. Kochsalz und 10 Tl. Mennige in 35 Tl. Wasser entstehende Gemenge von Bleioxydhydrat und Chlorblei siehe **E. Milner, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 1553.**

Nach **Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 1365** läßt sich Bleiweiß auch durch Schütteln von Chlorblei und Calciumcarbonat mit Wasser herstellen; im Verlaufe des Schüttelns scheidet sich alles Blei als Bleicarbonat aus.

Zur Herstellung von Bleiweiß mischt man nach **E. P. 1095/81** gepulvertes essigsaures Blei mit gepulverter Bleiglätte und fällt das gebildete basische Salz mit Soda aus. Siehe ferner **D. R. P. 45 259.**

Über Herstellung von Bleiweiß durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Bleiglätte in 20proz. Ammoniumacetatlösung siehe **E. P. 10 426/88.**

Das Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß durch Einblasen eines Gemisches von Essig-, Salpeter- und Kohlensäure, Wasserdampf und Luft in die Oxydationskammer ist im **D. R. P. 36 319** beschrieben, während sich im **D. R. P. 34 616** die Schilderung der Kammerkonstruktion und -auskleidung findet.

Vgl. die Vorrichtung zur Überführung von Blei in Bleiweiß durch Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure, Luft und Feuchtigkeit unter gleichzeitiger Abtrennung des gebildeten Bleiweißes von dem unzersetzt gebliebenen Blei auf mechanischem Wege nach **D. R. P. 5820.**

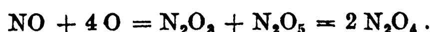
Die Herstellung von Bleiweiß durch Umsetzung des mit einer Lösung von essigsaurer Magnesia aus Bleioxyd erhaltenen Bleioxydhydrates mittels Kohlensäure unter Gewinnung einer nahezu bleifreien, wieder in den Betrieb zurückgehenden Magnesiumacetatlösung ist im **D. R. P. 36 764** beschrieben.

Zur Bleiweißgewinnung kann man folgende Reaktionsvorgänge benutzen: Blei wird durch Bleinitrit in Bleihydrat übergeführt



$$Pb(NO_2)_2 + H_2O + Pb = PbO + Pb(OH)_2 + 2\,NO\,,$$

das entstehende Stickoxyd liefert mit Luftsauerstoff salpetrige und Salpetersäure



$$NO + 4\,O = N_2O_3 + N_2O_5 = 2\,N_2O_4\,.$$

Die sog. Untersalpetersäure wirkt auf Bleioxyd bzw. Bleihydrat unter Bildung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Blei ein



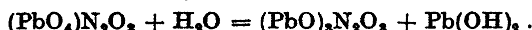
$$2\,N_2O_4 + 2\,PbO = PbN_2O_4 + Pb(NO_3)_2\,,$$

von denen das letztere durch Blei in salpetrigsaures Blei übergeführt wird:



$$Pb(NO_2)_2 + Pb(NO_3)_2 + 2\,Pb = 2\,Pb(NO_2)_2 + 2\,PbO\,.$$

Das letztere ist nun in basisch salpetrigsaurem Blei abnehmend löslich, so daß bei einem Überschuß an Base ein Teil des Bleies als Hydrat ausfällt:



$$(PbO_4)N_2O_3 + H_2O = (PbO)_3N_2O_3 + Pb(OH)_2\,.$$

Schließlich wird das basisch salpetrigsaure Blei durch Einleiten von Kohlensäure in neutrales Salz übergeführt, wobei zu gleicher Zeit die überschüssige Base als Bleicarbonat ausfällt, das mit dem gleichzeitig ausfallenden Bleihydrat nach der Gleichung

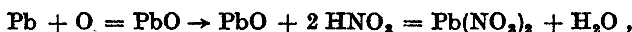


$$(PbO_4)_4N_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,CO_2 = Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O + 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$$

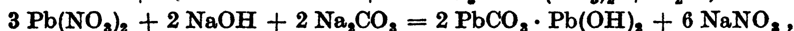
das Bleiweiß ergibt. **(D. R. P. 39 755.)**

Oder man löst 50 Tl. neutrales, essigsaures, oder 43,6 Tl. salpetersaures Blei in 250—300 Tl. Wasser, fügt 28 Tl. festes Natriumbicarbonat zu, läßt den Niederschlag von kohlensaurem Blei absetzen, wäscht ihn durch wiederholtes Dekantieren und gewinnt aus den gesammelten Laugen je nach dem Ausgangsmaterial Natriumacetat oder Natriumnitrat als Nebenprodukt. Man verrührt dann 25 Tl. Bleizucker in geschlossenem Gefäß mit 125—150 Tl. Wasser und 15 Tl. geriebener Bleiglätte, bis in etwa 8—10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur Lösung eingetreten ist, zieht die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, vereinigt sie mit dem einfach kohlensauren Blei und erhält so das Bleiweiß, während die Flüssigkeit den gesamten Bleizucker einschließt, so daß sie abermals mit Bleiglätte angesetzt werden kann. **(D. R. P. 42 307.)**

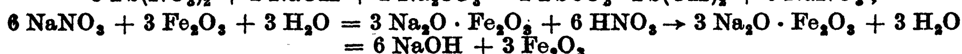
Ein Verfahren zur gemeinschaftlichen Erzeugung basischer Bleisalze aus rohem Werkblei neben Ätzalkalien durch Oxydation des Bleies mit Salpetersäure ist im **D. R. P. 74 584** beschrieben. Die Reaktionen des Verfahrens sind durch die Gleichungen



$$Pb + O = PbO \rightarrow PbO + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O\,,$$



$$3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NaOH + 2\,Na_2CO_3 = 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 6\,NaNO_3\,,$$



$$6\,NaNO_3 + 3\,Fe_2O_3 + 3\,H_2O = 3\,Na_2O \cdot Fe_2O_3 + 6\,HNO_3 \rightarrow 3\,Na_2O \cdot Fe_2O_3 + 3\,H_2O = 6\,NaOH + 3\,Fe_2O_3$$

darstellbar.

Zur Bleiweißherstellung aus dem Bleisulfat der Kattundruckereien erwärmt man dieses Nebenprodukt im Verhältnis von 3 bzw. 4 Mol zu 2 Mol Natronlauge auf 70°



$$3\,PbSO_4 + 2\,NaOH = 2\,PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2 + Na_2SO_4$$

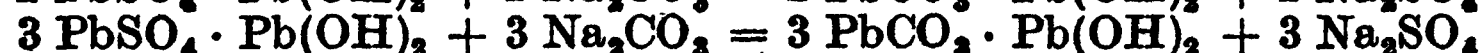


$$4\,PbSO_4 + 2\,NaOH = 3\,PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2 + Na_2SO_4$$

und erwärmt das so gewonnene, noch nicht genügend deckende Sulfat zur Überführung in das Farbprodukt weiter im Sinne der Gleichungen



$$2\,PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2 + 2\,Na_2CO_3 = 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 2\,Na_2SO_4$$



$$3\,PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2 + 3\,Na_2CO_3 = 3\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 3\,Na_2SO_4$$

mit Soda. **(D. R. P. 52 562.)**

Zur Bleiweißgewinnung erwärmt man die Bleiverbindung, besonders das bei der Zeugdruckerei als Nebenprodukt erhaltene Bleisulfat, mit der berechneten Sodamenge auf 60—100° und führt das so erhaltene neutrale Carbonat



$$PbSO_4 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + Na_2SO_4$$

durch Kochen mit Natronlauge (Kohlensäureentziehung)



$$3\,PbCO_3 + 2\,NaOH = 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + Na_2CO_3$$

in Bleiweiß über. **(D. R. P. 61 237.)**

Zur Herstellung von Bleiweiß reduziert man zunächst Bleiglätte bei 250—300° im Wassergasstrom und erhält so Bleisuboxyd Pb_2O, das während der Bildung durch fließendes Wasser gekühlt und dann der Luft ausgesetzt wird, so daß es sich in das Hydrat eines höheren Oxydes, vermutlich $Pb(OH)_2$ umwandelt. Dieses Hydrat (500 Tl.) wird dann mit der dreifachen Menge Wasser und Essigsäure (aus 8 Tl. Eisessig) nach Zusatz von 25 Tl. Zucker mittels Kohlensäure in Bleiweiß übergeführt. **(D. R. P. 56 517.)**

Zur Herstellung von Bleiweiß behandelt man nach D. R. P. 69 079 eine Lösung von dreibasischem Bleiacetat mit Kohlensäure. Sobald die Basizität der Flüssigkeit gering geworden ist, unterbricht man den Prozeß, wäscht und schleudert aus. Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 865.

Verfahren und Einrichtung zur Bleiweißherstellung aus kupferhaltiger Glätte sind im **D. R. P. 71 144** beschrieben.

Die Herstellung von Bleiweiß durch Fällung der aus bleicarbonathaltigen Erzen durch Erhitzen mit Ammonacetat erhaltenen Bleiacetatlösung mit dem gebildeten Dampf von Ammoniumcarbonat ist im **D. R. P. 74 182** beschrieben.

Man kann auch Bleicarbonat enthaltende Erze mit verdünnter Essigsäure auskochen, den abgehenden kohlensäurehaltigen Dampf abkühlen und den Überschuß der letzteren zusammen mit dem erhaltenen kohlensäurehaltigen Wasser zur Fällung der Bleilösung benutzen. **(D. R. P. 71 120.)**

Siehe auch die Bleiweißapparatur und das Verfahren, bei dem man mit 8 proz. Essig bzw. einem 9% Alkohol enthaltenden Wein arbeitet, im **D. R. P. 81 590.**

Zur Herstellung von Bleiweiß kann man auch vom Seignettesalz ausgehen, das man in 1—2 proz. wässeriger Lösung kochend mit Bleioxyd, besonders mit Bleiglätte versetzt, worauf man nach erfolgter Lösung filtriert und durch das heiße Filtrat Kohlensäure leitet. Das gelöste Blei wird allmählich als Bleicarbonat oder Bleiweiß ausgefällt, das dann wie üblich gereinigt und getrocknet werden kann. Die Waschwässer werden nach entsprechender Konzentration wieder verwendet. **(D. R. P. 83 626.)**

Nach einem anderen Verfahren soll man dem Gemenge von 20 Tl. Bleioxydmilch und 1 Tl. Essigsäure (spez. Gewicht 1,04) 1 Tl. Glycerin zusetzen und die mit Wasser zum Brei verdünnte Masse nach weiterer Verdünnung bis zur leichten Rührbarkeit 1—2 Tage stehen lassen. Man behandelt dann die vom metallischen Blei und ungelöstem Oxyd abgegossene Suspension mit unterschüssiger Kohlensäure, um die Bildung des schlecht deckenden normalen Bleicarbonates zu vermeiden, und arbeitet das basische Carbonat wie üblich auf. **(D. R. P. 76 236.)** Vgl. **D. R. P. 72 888.**

Zur Bleiweißherstellung überzieht man Bleispäne mit einer Schicht basischer Bleimilch, die durch Zusatz schwacher Essigsäure zu trockenem Bleiweiß gewonnen wird, und setzt den etwa 7,5 cm hohen Stapel der Einwirkung von Wasserdampf und Luft enthaltenden sauren Dämpfen aus, während in passenden Zeitabständen von neuem basische Milch auf die Bleispäne aufgespritzt wird. Die sauren kohlensäurehaltigen Gase können Holzessig-, Salpetersäure- oder Salzsäuredämpfe sein, deren Konzentration sich nach der Art des verwendeten Bleies richtet. Die Umsetzung ist in etwa 9—13 Wochen beendet. **(D. R. P. 80 908.)**

Ein besonders dichtes Bleiweiß erhält man durch wiederholtes Behandeln von basischem Bleicarbonat (aus basischem Bleiacetat und Kohlensäure) mit Acetatlösung und Kohlensäure. Schließlich wird der Niederschlag abgelassen, von der Mutterlauge befreit, gewaschen und getrocknet. Je öfter man die Operationen wiederholt, um so dichter wird das Produkt. **(D. R. P. 97 107.)**

700. Neuere Verfahren der Bleiweißgewinnung.

Eine Apparatur zur Bleiweißherstellung ist im **D. R. P. 103 688** beschrieben.

Bei Herstellung von Bleiweiß verwendet man die bei der Spiritus- und Preßhefefabrikation entweichenden Gärungsdämpfe, in denen man die alkoholischen Bestandteile vor Eintritt in die Bleioxydierkammern in besonderen Essigbildnern zu Essig oxydiert. Die Essigdämpfe leitet man dann mit der Kohlensäure und den Wasserdämpfen zu dem Blei und nützt so den Alkohol völlig aus, was nach den üblichen Verfahren wegen der Giftwirkung der Bleisalze auf die Essigbakterien nicht möglich war. **(D. R. P. 151 514.)** Vgl. oben **D. R. P. 81 590** und den Abschnitt „Essig" im **IV. Bd.** [504].

Zur Herstellung von Bleiweiß leitet man nach **D. R. P. 158 309** Kohlensäure in eine Suspension bzw. Lösung von 100 g Bleioxyd und 250 g Bleiacetat in 750 g Wasser. Nach Entfärbung der gelbgefärbten Masse zeigt sie nur noch schwach alkalische Reaktion, man preßt das gebildete amorphe Bleiweiß ab, wäscht und trocknet.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleiweiß aus locker auf endlosem Bande aufgeschichteten Bleifasern, die kontinuierlich durch die Ätzkammer durchgeführt werden, sind im **D. R. P. 169 376** beschrieben.

Zur Gewinnung von Bleiweiß und anderen schwerlöslichen Verbindungen der destillierbaren Schwermetalle verdampft man diese im Vakuum und leitet die Dämpfe im Vakuum in Wasser oder wässerige Lösungen geeigneter Stoffe. **(D. R. P. 179 305.)**

Zur Herstellung von Bleiweiß aus unreinem Bleisulfat, Bleiaschen und Bleikammerschlamm kocht man es mit Magnesiumchloridlauge und erhält so das Doppelsalz 2 $MgCl_2 \cdot PbCl_2$. Es spaltet nach Zusatz von 1 Mol. CaO als Kalkmilch (mit reinstem Kalk als Ausgangsmaterial) Magnesiumoxydhydrat ab, das als zur Überführung des Bleichlorids in Bleiweiß nötige Reagens auch bei der Verarbeitung oxydischen Bleies durch Zersetzung des dabei entstehenden Magnesiumoxychlorides mit Wasser resultiert. Man kann auch bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion Kohlensäure in die wässerige Suspension des Calcium-Bleidoppelsalzes einleiten, zieht die Calciumchloridlauge ab und erhitzt den abermals in Wasser suspendierten Rückstand unter Rühren vier Stunden auf etwa 80°. Man gewinnt so blendend weißes Bleiweiß in feinster Verteilung. **(D. R. P. 226 245.)** Vgl. **H. Hof, Chem.-Ztg. 1909, 1077** und **1910, 266.**

Nach einer Verbesserung des Verfahrens läßt man das aus siedender Chlormagnesiumendlauge und Kalkmilch beim Erkalten sich abscheidende Magnesiumoxychlorid nach Überführung in Magnesiumhydroxyd bis zur eintretenden alkalischen Reaktion, also bis zur quantitativen Überführung des Bleichlorides in Bleioxychlorid, zum Bleimagnesiumdoppelchlorid unter Rühren zufließen. Man führt dann ein gleichgroßes Volumen Magnesiumhydroxydbrei gesondert durch Einleiten von Kohlensäure in Magnesiumcarbonat über, das bei 80° mit dem Bleioxychlorid zu einem basischen Carbonat umgesetzt wird, das höhere Deckkraft besitzt und nicht mehr Öl

verbraucht als Kammerbleiweiß. Praktisch laugt man unreines Bleioxyd mit siedender konzentrierter Magnesiumchloridlösung der Kaliendlaugen aus, filtriert kalt vom Rückstand, schlämmt das auskrystallisierte, scharf ausgepreßte, mit Wasser gewaschene Salzgemisch in Wasser auf und leitet bei 80° bis zur völligen Umwandlung des Bleies in sein basisches Carbonat Kohlensäure ein, worauf das Gemisch mit heißem Wasser gewaschen wird. **(D. R. P. 229 422.)** Vgl. **H. Hof, Chem.-Ztg. 35, 521.**

Eine Vorrichtung zum Zerkleinern und Oxydieren von Blei in Gegenwart von Wasser für die Bleiweißherstellung ist in **D. R. P. 230 543** beschrieben.

In schnellem billigem Prozeß gewinnt man Bleiweiß von ganz bestimmter Zusammensetzung dadurch, daß man Bleicarbonat (erhalten durch Einleiten von Kohlensäure unter Druck in basische Bleiacetatlösung) mit nicht mehr als 25% Wassergehalt bei Gegenwart von 1% Bleiacetat mit 40,5% Glätte in der Kälte oder 33,7% in der Wärme verrührt. Man erhält so in ersterem Falle die Verbindung $5\,PbCO_3 \cdot 2\,Pb(OH)_2 \cdot PbO$, in der Wärme dagegen die Verbindung $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. **(D. R. P. 241 005.)**

Zur Darstellung von Bleiweiß kocht man Bleioxyd oder andere Bleiverbindungen mit wässerigen Lösungen von Aminosäuren, wie sie bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern entstehen, und leitet in die Lösung kalt oder warm, mit oder ohne Druck Kohlensäure ein. Nach dem Filtrieren des erhaltenen Bleiweißniederschlages kann man aus dem Filtrat und neuen Mengen Bleioxyd, ohne frische Aminosäure hinzusetzen zu müssen, in beliebig oft wiederholbarem Gange neue Mengen Bleiweiß von denselben guten Eigenschaften gewinnen. Gegenüber der Anwendung von Essigsäure hat das Verfahren den Vorteil, daß die nichtflüchtigen Aminosäuren die quantitative Ausfällung der aminosauren Bleilösungen durch Kohlendioxyd gestatten. **(D. R. P. 244 509.)**

Über die Herstellung von Bleiweiß aus Kohlensäure und in Wasser suspendiertem Bleioxyd bei Gegenwart eines die Verbindung von Bleioxyd mit Kohlensäure unterstützenden Agens in einer besonderen Apparatur siehe **D. R. P. 263 471.**

Man behandelt neutrales Bleicarbonat in einer rotierenden Trommel mit der dreifachen Menge einer 6proz. Bleiacetatlösung und fügt unter gleichzeitigem Einblasen von Luft entweder die nötige Menge fein verteiltes Blei zu, bis die Reaktion beendet ist, oder verwendet gleich ursprünglich granuliertes Blei im Überschuß. Die Reaktion ist in kurzer Zeit beendet. **(D. R. P. 265 910.)** Gegenüber dem Verfahren des **D. R. P. 42 307** arbeitet die vorliegende Methode rascher, gegenüber jenem des **D. R. P. 241 005** insofern günstiger, als nicht neutrales Bleicarbonat und Glätte, sondern neutrales Carbonat und das billigere metallische Blei als Ausgangsmaterialien dienen.

Oder man fällt eine gesättigte Lösung von Bleioxyd in einer Lösung von essigsaurem Blei kochend auf einmal mit der berechneten Menge fester, calcinierter Soda und setzt nach der Fällung, um eine Verfärbung des Niederschlags zu vermeiden, Natriumbicarbonat zu. Das so erhaltene Bleiweiß enthält 25—30% Bleihydroxyd und besitzt demnach den nötigen Grad von Dichte und Deckkraft, der es gegenüber den teuren Produkten konkurrenzfähig macht. **(D. R. P. 269 557.)**

Nach einem neueren Verfahren führt man das geschmolzene und in Drahtform übergeführte Blei automatisch durch mit schwacher Essigsäurelösung gefüllte Rotholzwannen, die terrassenförmig angeordnet die Flüssigkeit in steter Zirkulation enthalten, pumpt diese dann in einen anderen Behälter und fällt mit Kohlensäure das Bleiweiß aus. Der Niederschlag braucht dann nur noch gewaschen, filtriert, getrocknet und gemahlen zu werden. **(Chem. News 1917, 226.)**

Vgl. auch: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung der Bleisalze von Essigsäure aus Blei, Essigsäure und Luft unter Druck, wobei eine niedrige Flüssigkeitsschicht durch die von unten einströmende Druckluft durch die Masse hochgeführt wird und diese dann im Herunterfließen berieselt. **(D. R. P. 292 960.)**

Zur Herstellung von Bleiweiß von hoher Deckkraft behandelt man ungeschmolzene wasserfreie Bleiglätte unter ständigem Rühren zweckmäßig unter Druck bei höchstens 60° mit einem Gemisch von Luft, Kohlensäure und dem Dampf verdünnter Essigsäure. **(D. R. P. 321 519.)**

701. Elektrolytische Bleiweißgewinnung.

Über Herstellung von Bleiweiß auf elektrolytischem Wege siehe zunächst die älteren Verfahren der **D. R. P. 50 542, 68 145 u. 69 044.** Ferner **A. P. 292 119** (Zerlegung von Natriumacetat durch den elektrischen Strom) und **D. R. P. 25 239**: Erwärmen von Blei zusammen mit Zinn oder einem anderen gegenüber Blei negativem Metall in einer Lösung von essigsaurem Blei oder wässeriger Salpeter- oder Essigsäure.

Ein anderes elektrolytisches Bleiweiß-Herstellungsverfahren durch Elektrolyse von 15proz. Salpetersäure mit Bleianoden und Fällung des gebildeten Salzes mittels Kohlensäure (etwa vorhandenes Silber wird an der Kathode niedergeschlagen) ist in **Elektrotechn. Zeitschr. 1892, 442** beschrieben.

Auch durch abwechselnde Verwendung großer Bleiplatten als positiven und negativen Pol in einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung von je 225 g Natrium- und Ammoniumnitrat in 4,5 l Wasser soll man, wenn während der Stromeinwirkung weiter Kohlensäure eingeleitet wird, Bleiweiß erhalten können. Es entstehen an der Anode Stickstoffpentoxyd, Ozon und Sauerstoff, d. h. es bildet sich in Gegenwart von Wasser Salpetersäure, die auf das kathodisch gebildete Natronhydrat einwirkt und neben dem aus dem Bleihydroxyd gebildeten basischen Bleicarbonat

wieder Ammonium- und Natriumnitrat erzeugt. **(D. R. P. 54 542.)** Das nach dem Hauptpatent erhaltene, als Anstrichfarbe benutzte basische Bleicarbonat kann im Bade selbst dadurch gefärbt werden, daß man ihm die Lösung eines geeigneten, von dem niederfallenden Bleicarbonat mitgerissenen Farbstoffes zusetzt, oder dadurch, daß man das Elektrodenblei mit Zinn oder Kupfer legiert und den Strom einschaltet. Man erhält so bei Verwendung einer Anode, die 90% Blei und 10% Kupfer enthält, ein hellblaues Produkt, während eine Blei-Zinnlegierung nach Hinzufügung von Pikrinsäure braunes, eine Blei-Eisenanode unter Beimischung von Cochenille im alkalischen Elektrolyten ein violettes Bleiweiß ergibt. **(D. R. P. 80 779.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Bleihydroxyd und schwerlöslichen Bleisalzen aus metallischen Bleianoden ist dadurch gekennzeichnet, daß man, um die kathodische Abscheidung von schwammigem Metall und dadurch die Verunreinigung des Hydroxydes zu verhindern, die Kathode aus Kupferoxyd herstellt, und wenn es sich um die Erzeugung von Bleiweiß handelt, gleichzeitig die nötige Menge Kohlensäure einleitet. **(D. R. P. 139 068.)**

Siehe auch das elektrolytische Bleiweißherstellungsverfahren und die zugehörige Vorrichtung im **D. R. P. 84 362.**

Oder man erzeugt aus in eine Alkalisalzlösung tauchenden Bleianoden elektrolytisch ein lösliches Bleisalz und Ätzalkalilösung, die durch ein Diaphragma getrennt sind, leitet in das Ätzalkali Kohlensäure ein und vermischt dann den Inhalt der Anoden- mit jenem der Kathodenkammer. **(D. R. P. 69 044.)**

Ein anderes elektrolytisches Bleiweißherstellungsverfahren mit einem Elektrolyten, bestehend aus einer Bleioxydsalzlösung (erhalten durch Lösen von Blei in 15proz. wässeriger Salpetersäure) mit Bleianoden und Blei- oder Kohlekathoden, ist ferner im **D. R. P. 68 145** beschrieben.

Oder: Der schwach alkalische Elektrolyt, dem man während der Elektrolyse vorsichtig Wasser und Kohlensäure zuführt, besteht aus einer 1,5proz. wässerigen Lösung von 80 Tl. Natriumchlorat und 20 Tl. Natriumcarbonat, die Anode aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei, die Stromdichte beträgt 0,5 Amp./qdm bei einer Stromspannung von 2 Volt. **(D. R. P. 91 707.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens wird nur eines der beiden Salze in starker Verdünnung, das andere hingegen in der Konzentration der besten Leitfähigkeit verwendet. Man elektrolysiert also z. B. zur Herstellung von Bleiweiß eine Lösung, die 7% Natriumchlorat und 0,011% Natriumcarbonat enthält, und leitet während der Elektrolyse aus feinen Rohrspitzen aus isolierendem Material Kohlensäure in die Flüssigkeit, um nicht nur das Fällungssalz stetig zu erneuern, sondern auch Zirkulation der Flüssigkeit zu bewirken. Bezüglich der Berechnung der Mengenverhältnisse und Stromstärken sei auf die Schrift verwiesen. **(D. R. P. 99 121.)**

Die elektrolytische Erzeugung von Bleiweiß zur Erzielung eines gleichmäßig zusammengesetzten und genügend deckenden Produktes ist ferner im **A. P. 846 526** (Apparat) und **847 032** (Verfahren) beschrieben.

Zur elektrolytischen Erzeugung von Bleiweiß elektrolysiert man im mittleren Teil einer dreiteiligen Zelle eine Lösung von Natriumnitrat und Natriumchlorat, deren Spiegel höher gehalten wird als der Spiegel in dem Anoden- und Kathodenabteil, um zu verhüten, daß sich Anolyt und Katholyt vermengen. Die Anode besteht aus Blei, an dem sich zunächst Bleinitrat bildet, das dann in Bleioxychlorid umgewandelt wird und in warmer Lösung als saures Bleisalz die Bildung unlöslicher basischer Bleisalze verhindert. An der Kupferkathode entsteht Ätznatron, das in einem besonderen Gefäß mittels Kohlensäure in Natroncarbonat übergeführt wird, das dann seinerseits die Überführung des Bleioxychlorids in Bleicarbonat bewirkt. Das Filtrat ist ursprünglicher Elektrolyt und kann als solcher wieder verwendet werden. **(A. P. 871 161.)**

Ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiß in besonderer Apparatur ist dadurch gekennzeichnet, daß man den vom Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennten Anodenraum mit einer an der Bleianode Bleisalze liefernden Lösung und mit Lösungen kohlensaurer Salze beschickt, und den Kathodenraum mit Wasser oder einem ebenso zusammengesetzten Elektrolyten füllt zu dem Zwecke, die Bleiweißfällung ausschließlich und selbsttätig im Anodenraum vor sich gehen zu lassen. **(D. R. P. 172 939.)**

Zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiß arbeitet man in einer dreiteiligen, durch poröse Diaphragmen voneinander getrennten Zelle, deren mittleres Abteil Natriumnitrat, das eine äußere Abteil eine Bleianode und das andere eine Kupferkathode enthält. Es bildet sich so an der Anode Bleinitrat und an der Kathode Ätznatron, wobei dem Anodenabteil elektrolytisch in einer besonderen Zelle aus Natriumnitrat mittels einer Kohlenanode erzeugte Salpetersäure zugesetzt wird. Dadurch wird verhindert, daß das Anion während der Zersetzung des Nitrates infolge der Freimachung von Stickstoffoxydul zu alkalisch wird, und unlösliche Bleisalze zur Abscheidung gelangen. Bleinitrat und Ätznatron werden für sich abgezogen und ersteres mit Soda zu Bleicarbonat umgesetzt. Oder man elektrolysiert ein Gemenge von Natriumnitrat und Kochsalz mit Rohbleianoden, wobei sich wieder in dem Kathodenabteil Ätznatron bildet, während in dem Anodenabteil eine gemischte Lösung von löslichen sauren Salzen von Blei und anderen im Erz enthalten gewesenen Metallen entsteht. Aus der Lösung fällt man das Silber mit Kupfer, das Kupfer mit Blei, und verarbeitet das Bleifiltrat wie oben beschrieben. **(A. P. 906 102, 906 103 und 906 104.)**

Die elektrolytische Erzeugung von Bleiweiß ist schließlich in einem Referat nach einer Arbeit von **J. A. Yunck** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1613** beschrieben.

702. Bleiweißersatz, gefälltes, sublimiertes Bleiweiß, Bleisilicat.

Die große Zahl der zum Patent angemeldeten Bleiweißersatzmittel ist ein Beweis dafür, daß ein wirklicher Ersatz noch nicht gefunden ist. In der Tat ist das Zinkweiß weniger haltbar und wesentlich teurer als Bleiweiß und Lithopon, ein Gemenge von Bariumsulfat und Zinksulfid kommt, abgesehen von seiner geringeren Haltbarkeit, für Außenanstriche überhaupt nicht in Frage, da es am Sonnenlichte grau wird. Die beiden Stoffe Bleiweiß und Schwerspat haben überhaupt nur die weiße Farbe gemeinsam, chemisch sind sie fundamental dadurch unterschieden, daß nur Bleiweiß mit dem Öl eine Bleiseife bildet, deren Beständigkeit die Haltbarkeit der Bleiweißanstriche bewirkt.

Über weiße Mineralfarben und die sogenannten Bleiweißersatzmittel siehe P. Beck, Chem. Ind. 1907, 270.

Zur Herstellung von Bleiweiß, Lithopon und Zinksulfid fällt man die Blei- bzw. Zinksalzlösungen nach **D. R. P. 178 983** bei Gegenwart von Kolloiden (Gelatine, Leim, Dextrin, Gummiarabicum usw.). Die so hergestellten Farben sind nicht krystallinisch und daher den nach den üblichen Fällungsmethoden erhaltenen Produkten an Deckkraft überlegen.

Die durch Fällung erhaltene Bleiweißpaste wird in nassem Zustande einige Zeit auf einer unterhalb des Siedepunktes des Wassers liegenden Temperatur gehalten und man erhält so ein Produkt, das genau so behandelt werden kann wie Kammerbleiweiß, und namentlich nicht größere Mengen Öl zum Anreiben erfordert als zur Erreichung der im Handel üblichen Konsistenz nötig ist. **(D. R. P. 236 331.)**

Ein Bleiweißgewinnungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem auf dem Fällungswege dargestellten Bleiweiß Bleisuboxyd zusetzt, das unter dem Einfluß der Luftkohlensäure allmählich in Carbonat übergeht, und bewirkt, daß dieser weiße Deckfarbstoff, wie das auf trockenem Wege erhaltene Bleiweiß nur geringe Ölmengen zum Anreiben der Farbe bedarf. Der gleiche Erfolg läßt sich erzielen, wenn man gefälltes Bleiweiß bei beschränktem Luftzutritt in Retorten erhitzt. **(D. R. P. 3550.)**

Über den Ersatz von Bleiweiß durch frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd, das man während zwei bis drei Stunden mit einer Lösung von Ätzkali (3 Tl. auf 100 Tl. Sulfat) erhitzt, siehe Dingl. Journ. 184, 539.

Über Verwendung von Bleisulfat in der Farbenindustrie zur Herstellung verschiedener Grund- und Mischfarben und als Ausgangsmaterial bei Gewinnung der Chromfarben siehe **Farbe und Lack 1912, 453.**

Das sublimierte Bleiweiß wurde zuerst von **W. R. Lake** und **Bartlett (Ber. 1870, 365)** durch Erhitzen von Bleisulfid und Auffangen der weißen Dämpfe in Musselinsäcken dargestellt. Später verarbeitete man den Flugstaub der Bleiglanzverhüttung **(D. R. P. 10 061)** bzw. verflüchtigte das Bleisulfid im Gemenge mit Kohle in einem Gasgenerator **(D. R. P. 155 106 und 245 361).** Vgl. auch **D. R. P. 251 481.** — Das sublimierte Bleiweiß dient vor allem als Kautschukmischbestandteil und -beschwerungsmittel.

Nach D. R. P. 44 003 versetzt man zur Herstellung von basischem Bleisulfat (Bleiweißersatz) 4 hl basischer Bleiacetatlösung vom spez. Gew. 1,315, die man durch Behandlung von Bleiacetatlösung mit fein verteiltem Blei erhält, mit Schwefelsäure bis zur Lackmusreaktion, erhitzt zum Kochen, gießt nach etwa einer Stunde die saure Flüssigkeit vom Bleisulfat ab und fügt etwa 2 hl basischer Bleiacetatlösung hinzu; dann erhitzt man etwa ¼ Stunde zum Sieden, bis die Lösung ihren ganzen Gehalt von überschüssigem Bleioxyd an das Bleisulfat abgegeben hat.

Eine weiße Bleifarbe von der Zusammensetzung $3\,PbO \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$ wird nach D. R. P. 50 134 erhalten durch Einblasen von Schwefeligsäuregas in eine Lösung von basischem Bleiacetat. Das gefällte Bleisulfat wird abgepreßt, gewaschen und unter Rühren mit Wasserdampf behandelt, schließlich wird getrocknet.

Zur Herstellung von Bleiweißfarben und Blei leitet man in den Staub oder die Dämpfe, die sich aus geschmolzenem Bleisulfid unter der Wirkung eines darüberstreichenden Luftstromes entwickeln, einen Strom von Luft und Wasserdampf ein und erhält so ein Oxysulfidgemisch von der Zusammensetzung $Pb_2S_2O_8 \cdot Pb_2S_2O_9$ im wechselnden Gemenge. **(D. R. P. 97 288.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von reinem, weißem, basischem Bleisulfat aus sulfidischen Bleierzen ist durch die direkte Umwandlung der Sulfiddämpfe im Ofenraum selbst über einer glühenden Koksschicht in basisches Bleisulfat gekennzeichnet. Eine Schwärzung des Sulfates kann nicht stattfinden, da die Temperatur nicht so hoch ist, daß das Kohlenoxyd reduzierend einzuwirken vermag. **(D. R. P. 155 106.)**

Zur Herstellung von basischen, in Wasser unlöslichen Bleisalzen verreibt man eine wässerige Paste von neutralem, schwefelsaurem Blei mit Bleiglätte und erhält je nach der Menge des Zusatzes die Salze $2\,PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$; $PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$; $2\,PbSO_4 \cdot 3\,Pb(OH)_2$ von reinweißer zu Anstrichen geeigneter Beschaffenheit. Auf ähnliche Weise gewinnt man Bleiweiß durch Verrühren von neutralem Bleicarbonat, wie es aus kalten Bleisalzlösungen mit Sodalösung erhalten wird, und ferner auch die basischen Chromate aus den pastosen neutralen Salzen durch Zusatz von Bleiglätte. **(D. R. P. 186 972.)**

Zur Herstellung von sublimiertem Bleiweiß, das der Hauptsache nach aus basischem Bleisulfat, $Pb_2S_2O_9$, besteht, verbrennt man sulfidisches Bleierz im Luftstrom in einem Ofen,

von dessen Wänden die Hitze abgeleitet wird, um die Temperatur zu erniedrigen. Man entzündet z. B. die Erz-Luftmischung in der permanenten Zone einer nichtreduzierenden Flamme, durch die die Mischung mit einer Geschwindigkeit senkrecht nach aufwärts geführt wird, die nicht hinreicht, um die schweren unverbrannten Erzteilchen aus dem Ofen abzuführen. Bei der niedrigen Temperatur bleiben die Eisensulfide unverändert, und man erhält ein eisenfreies, auch sonst keine Verunreinigungen enthaltendes billig herstellbares Produkt, das den gesamten Bleigehalt des Erzes enthält. **(D. R. P. 222 203.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von basischem Bleisulfat aus Bleiglanz, der in besonderer Ofenanlage als Sulfid verdampft und unter Vermeidung von Sauerstoffüberschuß zu Sulfat verbrannt sowie gekühlt wird, ist im **D. R. P. 245 361** beschrieben.

Zur Herstellung eines gleichförmig weißen, dem sublimierten Bleiweiß ähnlichen Produktes, das einem Gemenge von amorphem Bleisulfat und amorphem Bleimonoxyd, etwa der Formel $Pb_3S_2O_9$ entspricht, verdampft man Schwefelbleierz in einer Gebläseflamme und erhitzt den Bleidampf sofort in einer hocherhitzten oxydierenden Atmosphäre, die die Umwandlung in Bleisulfat bewirkt. Wenn die Erze zinkhaltig sind, so erhält man das sublimierte Bleiweiß in Gemenge mit Zinkoxyd. **(D. R. P. 251 481.)**

Zur Gewinnung des sog. sublimierten Bleiweißes, eines Gemenges von Bleisulfat, Bleisulfid und einer Spur Bleioxyd, verflüchtigt man Bleisulfid oder dieses enthaltende Erze im Lichtbogenofen bei mindestens 2760° und behandelt die Dämpfe mit sauerstoffhaltigen Gasen. Nach Abtrennung des unfühlbaren Pulvers von der Gashülle kann es direkt mit trocknenden Ölen angerührt werden. **(D. R. P. 321 520.)**

Zur Gewinnung von Bleisilicat, sog. Bleischnee, der als Bleiweißersatz dient und aus einer Mischung von Bleisilicat und Bleisulfat besteht, elektrolysiert man das kieselhaltige Bleisalz bei Gegenwart ein oder mehrerer Salze, die mit der gelösten Anodensubstanz schwer- bzw. leichtlösliche Verbindungen eingehen, in wässeriger Lösung mit einer Bleianode. **(D. R. P. 229 249.)**

703. Bleichlorid- und -carbonatdeckfarben. Blei-, Zink-, Bariummischfarben.

Die Verwendung von basischem Chlorblei als Surrogat des Bleiweißes wurde von **Pattinson** schon im Jahre 1849 vorgeschlagen. **(Dingl. Journ. 114, 126.)**

Über eine Methode der Darstellung von basisch salzsaurem Bleioxyd (Bleioxychlorid), erhalten durch Behandlung von Bleiglätte mit einer konzentrierten Lösung von Kochsalz oder Seesalz und weiter seine Überführung in Bleiweiß siehe **Dingl. Journ. 109, 218.**

Eine weiße Anstrichfarbe wird nach **A. Leidemann** und **Th. Lange (Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 285)** gewonnen durch Behandlung von schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei (erhalten durch Fällung einer essigsauren Bleiglättelösung mit gleichen Teilen Schwefelsäure und Salzsäure), mit Kalkwasser oder Kalkmilch. Der als weiße Deckfarbe verwendete Niederschlag aus basischem Chlorblei wird gewaschen, getrocknet und gemahlen.

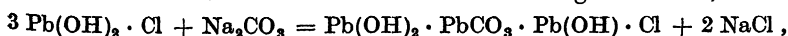
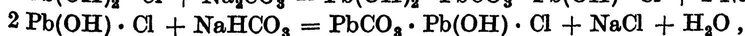
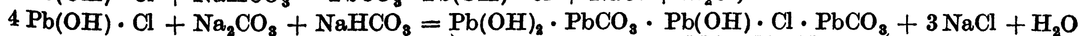
Über die Herstellung des Bleiweißersatzes aus einem dünnen, mit etwas Wasser angerührten Bleioxydbrei, dem man Kochsalz zusetzt, worauf Kohlensäure eingeleitet wird, bis die alkalische Reaktion aufhört und das stark deckende Gemenge von Bleioxydhydrat und Bleichlorid ausfällt, siehe **F. Matthey, D. Ind.-Ztg. 1877, 263 u. 344.**

Zur Herstellung einer weißen Anstrichfarbe verreibt man nach **D. R. P. 153 042** Bleiglätte bei Gegenwart von Wasser mit Kochsalz und behandelt das Gemenge von Chlorblei, Bleihydroxyd und Ätznatron zu völliger oder teilweiser Neutralisation mit Schwefelsäure oder Alaun, schwefelsaurer Tonerde u. dgl., wäscht aus, preßt und verreibt den Rückstand mit trocknenden Ölen. Der Zusatz an Schwefelsäure muß mindestens 20% betragen, um das Bleihydroxyd vollständig in Bleisulfat zu verwandeln, damit man eine in Öl weiß auftrocknende Farbe gewinnt, die nur Chlorblei und Bleisulfat enthält.

Zur Bereitung eines Bleiweißersatzmittels teigt man 1 Mol. Bleichlorid, $^1/_2$ Mol. Magnesia bzw. dessen Hydrat mit Wasser an und erhält bei weiterem Wasserzusatz nach den Gleichungen

$$2\,PbCl_2 + MgOH = PbO \cdot PbCl_2 + MgCl_2 \quad \text{bzw.} \quad 2\,PbCl_2 + Mg(OH)_2 = Pb(OH)_2 \cdot PbCl_2 + Cl_2\,,$$
$$2\,PbSO_4 + 2\,PbO + 4\,NaCl = 2\,(PbO \cdot PbCl_2) + 2\,Na_2SO_4$$

Bleioxychlorid, das mit zur völligen Umsetzung mit dem Bleichlorid nicht ausreichendem Alkalicarbonat und Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wird, wobei sich nach den Gleichungen


$$3\,Pb(OH)_2 \cdot Cl + Na_2CO_3 = Pb(OH)_2 \cdot PbCO_3 \cdot Pb(OH) \cdot Cl + 2\,NaCl\,,$$

$$2\,Pb(OH) \cdot Cl + NaHCO_3 = PbCO_3 \cdot Pb(OH) \cdot Cl + NaCl + H_2O\,,$$

$$4\,Pb(OH) \cdot Cl + Na_2CO_3 + NaHCO_3 = \underbrace{Pb(OH)_2 \cdot PbCO_3 \cdot Pb(OH) \cdot Cl \cdot PbCO_3} + 3\,NaCl + H_2O$$

eine unlösliche Verbindung abscheidet, die als Bleioxychlorocarbonat bezeichnet werden könnte und nach dem Auswaschen und Trocknen direkt als Bleiweißersatz dienen soll. **(D. R. P. 98 341.)**

Zur Bereitung einer im wesentlichen aus normalem Bleicarbonat bestehenden weißen Farbe leitet man in eine Bleizuckerlösung Kohlensäure unter Druck ein und erhält so bei theoretischem Kohlensäuregehalt des Präparates einen Farbstoff, der gegenüber den bekannten Bleiweißsorten wesentlich größere Deckkraft und höhere Widerstandsfähigkeit besitzt. **(D. R. P. 174 024.)**

Zur Herstellung von hervorragend weißem, vorzüglich deckendem, basischem Bleicarbonat vermahlt man trockenes, krystallisiertes Bleicarbonat mit Krystallsoda und erhält ein rasch feucht werdendes, unter Kohlensäureentwicklung zerfließendes Produkt, dem man mit kaltem Wasser die löslichen Bestandteile entziehen kann, worauf man das zurückbleibende, mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Produkt direkt als Bleiweißersatz verwendet. In analoger Weise erhält man aus Zinkcarbonat und Soda, nicht aber aus Aluminiumcarbonat und nur unter bestimmten Bedingungen aus Kupfercarbonat die entsprechenden basischen Salze. (**K. Feist, Archiv d. Pharm. 1909, 439.**)

Zur Gewinnung von Zinkweiß und Bleiweiß aus Mischerzen oder unreinem Zinkstaub behandelt man z. B. diesen mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat in Ammoniakwasser, befreit die Zinklösung vom Kupfer und glüht das Zinkcarbonat. Die ausgewaschenen Rückstände werden zur Zerstörung etwa gebildeter Carbonate ebenfalls geglüht, worauf man sie zur Lösung des vorhandenen Bleioxydes mit essigsaurem Blei extrahiert und diese Lösung mit Kohlensäure fällt. (**D. R. P. 16 570.**)

Zur Herstellung blei- und zinkhaltiger Farbstoffe röstet man nach **D. R. P. 40 624** die schwefel- und arsenhaltigen Erze und fängt die Oxyde auf. Vgl. **Zeitschr. f. chem Ind. 2, 185.**

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1884, 405** eignet sich ein trockenes, mit Firnis gemengtes Pulver von gleichen Teilen schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Zink als unschädlicher Ersatz für Bleiweiß, dessen Deckkraft es noch übertreffen soll.

Die Herstellung eines Produktes, das zu 30% basisches Bleisulfat und 66% Zinkoxyd enthält, aus sulfidischen, carbonatischen und silicatischen Zink- und Bleierzen, die mindestens 30% Metall enthalten, beschreibt **B. F. Gordon** in **Eng. Min. Journ. 1907, 1033.**

Gemische von Blei- und Zinkweiß müssen den örtlichen klimatischen Verhältnissen angepaßt werden. So werden z. B. nach **Holley** Leuchttürme an der Küste mit Anstrichen aus 75% Bleiweiß und 25% Zinkweiß, vom Meere weiter entfernte Objekte mit 55 Tl. des ersteren und 45 Tl. des letzteren Farbstoffes versehen.

Zur Herstellung von stark deckenden Zink-Bleifarbstoffen, die viel Öl aufnehmen, verflüchtigt man die beiden Metalle durch Erhitzen der Erze in einer sulfatisierenden und oxydierenden Atmosphäre bei hoher Temperatur, so daß vornehmlich Bleisulfat und Zinkoxyd entstehen. **Norw. P. 32 260.**)

Nach **E. P. 161 280** behandelt man ein Gemisch von Zinksulfat, Zink- oder Bleioxyd und 1% Bariumsuperoxyd mit Dampf und Preßluft, filtriert vom Eisenoxyd, wiederholt mit dem suspendiertes Zinkhydroxyd enthaltendem Filtrate die Dampf-Preßluftbehandlung, mischt das nunmehrige Filtrat mit der gleichen Menge Bariumsulfid, filtriert, wäscht, trocknet, glüht und erhält so ein weißes Pigment von hoher Deckkraft.

Zur Herstellung einer weißen Deckfarbe mischt man nach **D. R. P. 81 038** ein trockenes Gemenge von einem Äquivalent Bleihydrat und 2 Äquivalenten Schwerspat mit Leinöl in der Weise, daß man zunächst Schwerspatmehl in einer Bleisalzlösung verteilt und aus dieser durch Zusatz von Alkali unter fortwährendem Rühren Bleihydrat fällt, dann den Niederschlag gut trocknet und zur Herstellung der Anstrichfarbe mit Leinöl verreibt.

Zur Herstellung einer weißen Deckfarbe setzt man nach **D. R. P. 171 460** in Wasser suspendiertes Bleisulfat mit Bariumhydroxyd in Bleihydroxyd um (und zwar zur Beschleunigung des Verfahrens in der Wärme bei Gegenwart einer geringen Menge Natronlauge), wäscht den entstandenen Niederschlag durch Dekantieren aus, setzt etwas Bleizuckerlösung zu und leitet Kohlensäure ein, bis eine filtrierte Probe mit Quecksilberchloridlösung kein basisches Bleiacetat mehr anzeigt; dann wird der Niederschlag gewaschen und getrocknet.

Zur Herstellung eines Bleiweißersatzes mischt man nach **D. R. P. 117 149** ungefähr gleiche Teile basisch kohlensaures Blei, schwefelsaures Blei, Zinkoxyd, schwefelsauren Kalk und kohlensauren Kalk. Nach einem anderen Anspruch kann man entweder den kohlensauren oder den schwefelsauren Kalk aus der Mischung fortlassen.

Eine Deckfarbe wird nach **A. P. 1 396 986** aus Bleiweiß, Glimmer und einem Farbträger erzeugt.

Weiße Zinkfarben (Lithopon, Blancfix).

704. Zinkoxyd, (-oxydhydrat), -carbonat.

Deutschl. Zinkoxyd (weiß) 1/2 1914 E.: 26 998; A.: 82 684 dz.
Deutschl. Zinkoxyd (grau) 1/2 1914 E.: 8015; A.: 68 178 dz.

Die Bestrebungen, das giftige Bleiweiß durch Zinkweiß zu ersetzen, datieren vom Jahre 1782, als **Courtois**, allerdings ohne Erfolg, Zinkoxyd und Leinöl zum ersten Male zu einer langsam trocknenden Farbmasse verrieb. Erst dem Maler **Leclaire** glückte es (1844), durch Ersatz des mit Bleiglätte gekochten Leinöles gegen mit 3—5% Braunstein behandeltes Öl weiß bleibende, schnell trocknende Zinkoxydanstriche zu erzielen.

Man gewinnt das Zinkoxyd durch Verbrennen von metallischem Zink im Luftstrom (vgl. **D. R. P. 42 564**) — weitere Verfahren und Ofenkonstruktionen sind im **D. R. P. 28 449, 139 716, 208 451, 232 097** usw. beschrieben —, und zwar im selbständigen Verfahren oder als Nebenprodukt beim Parkesieren des Bleies (**D. R. P. 318**, vgl. **[328]** oder auf nassem Wege durch Fällung von Zinksalzlösungen mit Alkalien und folgendes Glühen des ausgefallenen Zinkoxydhydrates. **[254]**.

Über die Lichtunechtheit des Zinkoxydes und ihre Beseitigung durch Kochen des Zinkweißes mit Zinksalzlösungen, Phosphorsäure oder Natriumbicarbonat siehe **A. Eibner, Farbenztg. 25, 1977.**

Zur Beseitigung der farbenzerstörenden Wirkung, die Zinkweiß auf beigemischte lichtempfindliche Mineralfarbstoffe ausübt, kocht man es mit Zinkvitriol, Zinkchlorid, Bicarbonat oder Phosphorsäure und erhält so basische Zinksalze, die durch einen Trockenvorgang entwässert werden. **(D. R. P. 328 648.)**

Zur Herstellung von Zinkoxyd als Farbe erhitzt man Zinksulfat mit Kohle unter Luftabschluß auf dunkle Rotglut bis zur völligen Beseitigung der schwefligen Säure, Kohlensäure und des Kohlenoxydes, wäscht dann das Produkt aus und trocknet es. Man rechnet für 12 Tl. trockenes oder 22 Tl. krystallisiertes Sulfat 1 Tl. Holzkohlenpulver. **(E. P. 3237/1878.)**

Zur Herstellung von Zinkoxyd nach der Gleichung

$$ZnSO_4 + C = ZnO + SO_2 + CO$$

ist es nötig, daß man, um die Bildung von basischem Salz zu vermeiden, von völlig entwässertem Zinksulfat ausgeht, dieses möglichst innig mit Holzkohle mischt und die Umsetzungstemperatur von annähernd 650° ständig innehält, da sich sonst Schwefelsäure und Kohlensäure bilden. Mit 7,5% des Sulfatgewichtes an Kohle erhält man ein Produkt, das 78—80% Zink und nur 0,5—1% Schwefel als basisches Zinksulfat oder Schwefelzink enthält. **(D. R. P. 93 315.)**

Vgl. auch die Herstellung von Zinkoxyd durch Ablassen siedenden Zinkmetalles in eine Bessemerbirne mit weißglühendem Futter und folgendes Blasen nach **D. R. P. 10 079.**



Zur Gewinnung von Zinkweiß läßt man eine Zinklösung in überschüssiges Ammoniak fließen, filtriert vom unlöslichen Eisen- und Manganoxyd, fällt etwa vorhandenen Kalk durch Einleiten von wenig Kohlensäure, destilliert das Ammoniak ab, trocknet und glüht das den Rückstand bildende Zinkhydroxyd. **(D. R. P. 15 249.)**

Zur Herstellung einer Deckfarbe, die Zinkoxyd enthält, versetzt man nach **D. R. P. 123 402** eine Zinkvitriollösung mit wasserfreiem, gepulvertem Ätzkalk, mahlt den Brei, kocht und wäscht in einer Filterpresse aus. Der Preßkuchen wird getrocknet, geglüht, glühend in Wasser geworfen, fein gemahlen und abermals geglüht. Durch Zusatz von Kochsalz erhält man eine an Zinkoxyd reichere Farbe.

Zur Herstellung von Zinkoxyd als Malerfarbe aus zinkhaltigen Abfällen bringt man das Material (verzinktes Eisenblech) nach **D. R. P. 243 653** mit 1 Tl. Wasser und 2 Tl. 98 proz. Ätzalkali in ein mit Rückflußkühler versehenes Gefäß und erhitzt 3 Stunden bis nahe zum Sieden, wobei das Metall völlig von der Lauge bedeckt sein muß; dann zieht man die Zinkatlösung ab, verdünnt mit der dreifachen Wassermenge, kocht zur Entfärbung mit etwas Zinkstaub auf, filtriert und fällt das Filtrat zur Abscheidung des reinen weißen Zinkoxyds mit der fünffachen Menge heißen Wassers.

Zur Entbleiung von technischem Zinkoxyd und anderen Zinkpräparaten behandelt man das Material mit Alkalizinkatlösung und regeneriert die bleihaltige Zinkatlösung durch Ausfällung des gelösten Bleies mit Zink. **(D. R. P. 243 959.)**

Zur Reinigung von rohem Zinkoxyd und Herstellung einer rein weißen, gut deckenden Farbe trägt man nach **D. R. P. 246 865** 0,6 Tl. rohes Zinkoxyd nach und nach in eine kochende Lösung von 1 Tl. Ätzalkali in 1 Tl. Wasser ein, kocht unter Umrühren mit Ersatz des verdampfenden Wassers, bis eine Probe klar löslich ist, versetzt dann die etwas abgekühlte Lösung noch mit 1 Tl. Wasser, kocht rasch auf, läßt absitzen und filtriert. Die Zinkatlösung wird dann zur Gewinnung des reinen Farbkörpers bei mindestens 80° mit der vierfachen Wassermenge ausgefällt, worauf man das noch hydroxydhaltige Produkt durch Erhitzen im Vakuum über 100° in reines Oxyd überführt. Nach dem Zusatzpatent setzt man der kochenden alkalischen Zinkoxydlösung zur völligen Trennung des schon abgeschiedenen Zinkoxydes von den Verunreinigungen 0,1—0,2% Zinkstaub zu. Man läßt dann absitzen, filtriert und scheidet im Filtrat das rein weiße Zinkoxyd in der im Hauptpatent beschriebenen Weise aus. **(D. R. P. 259 234.)**

Zur Gewinnung von reinem weißen Zinkpigment behandelt man die aus Pyriten oder Pyritabbränden erhaltenen Lösungen mit Zinkoxyd, -hydroxyd oder -carbonat unter gleichzeitiger Oxydation mit Luft oder einem anderen Kobalt nicht ausfällendem Mittel, filtriert und fällt im Filtrate das färbende Kobalt mit einem fällenden Oxydationsmittel. **(D. R. P. 218 870.)**

Zur Entbleiung von Zinkweiß und anderen Zinkfarben verwendet man nach **D. R. P. 251 846** Calciumthiosulfat als Extraktionsmittel, besser noch als das Natriumsalz, weil ersteres sich durch Waschen ebenso leicht entfernen läßt und dabei ein mindestens ebenso weißes, häufig sogar noch weißeres Zinkweiß liefert. Das Calciumthiosulfat ist ein billiges Nebenprodukt des Le Blanc-Sodaprozesses.

Zur Herstellung von Zinkweiß fällt man aus einer wässerigen Lösung von Zinksulfat Zinkhydroxyd in Gegenwart von Natriumsulfat oder eines Gemisches des letzteren mit Kochsalz,

filtriert den Niederschlag von der übersättigten Calciumsulfatlösung und wandelt ihn in Zinkweiß um. **(F. P. 479 614.)**

Technisch chlorfreies Zinkoxydhydrat erhält man in der Weise, daß man das durch stärkere Basen aus einer zinkchloridhaltigen Lauge gefällte basische Salz nach weitgehender Entfernung der Fällungslauge wiederholt mit Kalkmilch aufkocht und jeweils auswäscht. Das Verfahren hat den Vorteil, daß man die Entchlorung im offenen Gefäß mit gewöhnlichem Kochdampf ausführen kann. **(D. R. P. 305 738.)**

Zur elektrolytischen Abscheidung von Zinkoxyd elektrolysiert man Kochsalzlösung mit einer Zinkanode ohne Anwendung eines Diaphragmas unter gewissen Vorsichtsmaßregeln, die zu treffen sind, um die Wechselwirkung der entstandenen Produkte untereinander auszuschalten. Man arbeitet deshalb, um die Abscheidung des Zinks an der Kathode zu verhindern, bei Temperaturen über 50° zweckmäßig mit Eisenkathoden und setzt dem Elektrolyten eine geringe Menge von Alkalichromat zu. Man erhält so ein dichtes, wasserarmes Zinkoxydhydrat, das sich durch Dekantieren leicht isolieren läßt und zu einem besonders verwendbaren Zinkweiß führt. **(E. Leriche, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1156.)**

Kohlensaures Zink als weiße Deckfarbe wird in der Weise erhalten, daß man unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure und kräftigem Rühren in die konzentrierte Lösung eines Zinksalzes bei 80° im dünnen Strahl Ammoniakflüssigkeit einfließen läßt, dann zum Kochen erhitzt, filtriert, den Niederschlag mit Wasser auskocht und koliert. Die Paste kann allein für Anstrichzwecke, zusammen mit Gelatine oder Albumin im Tapetendruck oder nach dem Trocknen bei 100° für die Ölfarbenmalerei Anwendung finden. **(D. R. P. 38 793.)**

Zur direkten Gewinnung weißer Deckfarben aus zinkcarbonathaltigen Erzen vermahlt man sie mit gebranntem Kalk, extrahiert das Gemenge mit überschüssigem, wässerigem Ammoniak, filtriert und erhält nach Verdampfen der Lösung ein von Calciumcarbonat freies wechselndes Gemisch von basischem Zinkcarbonat und Zinkoxydhydrat oder das letztere allein in reiner Form je nach der Menge des Kalkzusatzes. Gegenüber dem **E. P. 22 366/1898,** nach dessen Angaben man aus der Ammoniaklaugung der Zinkerze mit Kohlensäure ein Deckweiß erhält, bedeutet vorliegendes Verfahren eine Vereinfachung. **(D. R. P. 182 050.)**

Eine weiße Anstrichfarbe wird nach D. R. P. 163 524 erhalten durch Behandlung von Zinkweiß mit Chlorzink und Verrühren dieses Zinkoxychlorid enthaltenden Produktes mit Soda. Es entsteht wahrscheinlich Zinkcarbonat, das jedoch anders wirkt, als wenn man dem Zinkoxyd fertiges Carbonat beimengen würde.

705. Zinksulfid.

Das in der Natur als Zinkblende vorkommende Zinksulfid kann, wenn die Mineralien noch so rein sind, direkt nur als grauer Farbstoff verwendet werden (Silbergrau aus Kärntner Blende), rein weiß wird es nur durch Fällung oder überhaupt auf nassem Wege gewonnen. Vgl. **[424].**

Nach **D. R. P. 8138** leitet man zur Erzeugung von Zinksulfid Zink- und Schwefeldampf in eine über als den Siedepunkt des Schwefels erhitzte Kammer.

Zur Gewinnung weißer Farbstoffe löst man nach E. P. 4107/82 Galmei oder kohlensaures Zink als feines Pulver in Ammoniak, fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und glüht das abfiltrierte Schwefelzink unter Luftabschluß. Vgl. E. P. 4131/82.

Die Calcinierung von künstlichem Zinksulfid im Kohlensäurestrom zwecks Verhinderung der Bildung von Zinksulfat ist im **D. R. P. 6151** beschrieben.

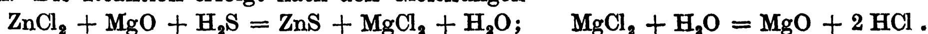
Um die Verfärbung des Schwefelzinks beim Glühen zu verhüten, setzt man ihm nach **A. P. 296 858** während des Prozesses Zinkchlorid, nach **E. P. 750/1883** dagegen Ammoniumchlorid zu. Nach den Angaben des E. P. soll man dabei in der Weise verfahren, daß man die Lösungsgemenge von Zinksulfat, Bariumsulfat und Ammoniumsulfat zur Trockne dampft und den Rückstand dann erst glüht.

Oder man löst das durch Rösten von Zinkerzen oder aus Abfällen hergestellte Zinkoxyd in Ammoniak, fällt Fremdmetalle durch Zusatz von etwas Schwefelbarium aus, glüht das Schwefelzink und schreckt es mit Wasser ab. **(D. R. P. 17 399.)**

Wasserfreies Schwefelzink erhält man durch doppelte Zersetzung und folgendes Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Produktes mit etwas Schwefel bei 450—500°. **(F. P. 508 494.)**

Nach **F. P. 508 943** glüht man zur Herstellung von Schwefelzink in einem geschlossenen Gefäß ein Gemisch von Holzspänen, Schwefelsäure und Zinksulfat.

Zur Gewinnung von reinem Schwefelzink zur Lithoponfabrikation behandelt man Blendepulver mit warmer Salzsäure, neutralisiert die Zinkchloridlösung zum größten Teil mit Magnesiumoxyd und leitet den vorher erhaltenen Schwefelwasserstoff in die Lösung ein. Das abgeschiedene Zinksulfid wird abgeschleudert, bei hoher Temperatur geglüht, gewaschen und gemahlen; das durch Umsetzung entstandene Magnesiumchlorid kann in Oxychloridlösung übergeführt werden. Die Reaktion erfolgt nach den Gleichungen



$$ZnCl_2 + MgO + H_2S = ZnS + MgCl_2 + H_2O; \quad MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl\,.$$

(F. P. 509 756.)

Zur Gewinnung von hoch lichtfestem Zinksulfid verfuhr **J. Cawley** in der Weise, daß er den aus siedender konzentrierter Zinksalz- und Bariumsulfidlösung erhaltenen, gut filtrierbaren Niederschlag mit 0,5% Magnesiahydrat und fein gemahlenem Kochsalz versetzte (zur Verhinderung des späteren Sinterns) und die getrocknete, in Bohnengröße zerteilte Masse mit 3% Salmiak vermischt, glühte. **(Chem. News 63, 88.)**

Zur Herstellung von Schwefelzink glüht man nach E. P. 15 719/84 den Niederschlag, den man durch Vereinigung einer Zinksalzlösung mit einer Lösung ausgelaugter Sodarückstände erhält.

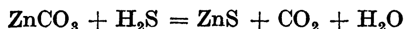
Über die Gewinnung von Zinksulfid neben Strontiumhydrat aus Galmei, den man durch Behandlung mit Ammoniak und Fällung der Lösung mit Schwefelkalium auf Schwefelzink und Caliumcarbonat aufarbeitet, wobei letzteres dann weiter mit Kalk und Strontiumsulfid umgesetzt wird, siehe **D. R. P. 26 418.**

Nach D. R. P. 48 691 erhält man Schwefelzink durch Fällung der vereinigten Lösungen irgend eines Zinksalzes und schwefelsaurer Alkalien oder schwefelsaurer Magnesia mit Schwefelwasserstoff.

Zur Herstellung von Schwefelzink fällt man nach F. P. 396 541 eine fast gesättigte Lösung von Zinksulfat unter gründlichem Durchmischen mit Schwefelwasserstoff und erhält so den größten Teil des Zinkes als Zinksulfid.

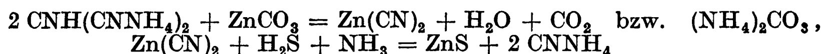
Über Herstellung eines als weiße Deckfarbe geeigneten Schwefelzinks, unter gleichzeitiger Gewinnung von Rhodansalzen, vermischt man nach D. R. P. 122 067 115 kg Zinkvitriol, 385 l Wasser und 115 kg Ammoniak (0,91), setzt 30 kg Schwefelkohlenstoff zu und erhitzt 4 Stunden bei 4 Atm. Druck auf 100°. Nach etwa 10 Stunden ist der Druck auf $1^1/_2$ Atm. gesunken, man filtriert die Rhodansalzlaugen ab, wäscht und mahlt das getrocknete Zinkweiß.

Zur Abscheidung von Schwefelzink in reinster Form aus ammoniakalischen Zinklösungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Cyanammonium leitet man möglichst vom Teer befreite Koksofengase oder ungereinigtes Leuchtgas in die höchstens 25° warme Ammoniaklaugenbrühe der minderwertigen Galmeierze und erhält so nach der Gleichung



$$ZnCO_3 + H_2S = ZnS + CO_2 + H_2O$$

zuerst blendendweißes Schwefelzink und überdies durch die Wirkung der in den Gasen enthaltenen Cyanverbindungen nach der Gleichung



$$2\,CNH(CNNH_4)_2 + ZnCO_3 = Zn(CN)_2 + H_2O + CO_2 \quad \text{bzw.} \quad (NH_4)_2CO_3,$$
$$Zn(CN)_2 + H_2S + NH_3 = ZnS + 2\,CNNH_4$$

Zinkcyanid, das, da kein anderes Zink mehr in der Lösung vorhanden ist, mit dem Schwefelwasserstoff ebenfalls unter Zinksulfidbildung reagiert. **(D. R. P. 132 916.)**

Zur Gewinnung von reinem Schwefelzink aus schwefelsauren Lösungen, in denen Fremdmetalle vorhanden sind, versetzt man die Lauge mit so viel frischgefälltem Schwefelzink, als den in der Lösung enthaltenen Metallen mit Ausnahme von Zink entspricht, erhitzt auf etwa 75°, fällt das Zink mit der ihm genau gleichwertigen Schwefelwasserstoffmenge, filtriert und verwendet das Filtrat zu neuen Laugungen. **(D. R. P. 149 557.)**

Zur Herstellung von Schwefelzink erwärmt man in einem geschlossenen Gefäß nach D. R. P. 167 172 ein Gemenge von 300 Tl. metallischem Zink, 200 Tl. krystallisiertem Baryt und 400 Tl. Wasser auf 100°. Wenn der im Kessel entstehende Druck keine Steigerung mehr erfährt, ist etwa die halbe Zinkmenge gelöst und man bringt eine wäßrige Lösung von 30 Tl. Bariumsulfid ein, die ungefähr 230 g Schwefelbarium im Liter enthält, so daß sich das Bariumzinkat in Bariumhydrat und Schwefelzink umsetzt. Verschiedene Zusatzpatente behandeln die maschinelle Anordnung bei Ausführung des Verfahrens. Zur Begünstigung der Wasserstoffentwicklung führt man in einem Apparat aus gegen die Reaktionsprodukte indifferentem Material eine gewisse Menge feinverteiltes Eisen zu und ersetzt es, wenn es mit einer Sulfidschicht bedeckt ist, durch eine neue Menge frischen Metalles. Nach dem Zusatzpatent setzt man das Schwefelzink in fertigem Zustande oder im Laufe seiner Fällung bzw. Umsetzung aus Bariumzinkat, elektrolytisch erzeugtem feinverteiltem Wasserstoff aus, der dem Schwefelzink schwammartige Eigenschaften und ein fettähnliches Aussehen erteilt. Nach einer anderen Abänderung kann man auch statt vom Bariumzinkat und Schwefelbarium vom Zinkoxydalkali und Schwefelalkali ausgehen und erhält so ein von Barythydrat freies Schwefelzink von besonders hoher Deckkraft. **(D. R. P. 167 498 und 171 872.)**

Ein seinerzeit mit dem Namen Lithopon bezeichnetes Deckweiß wurde in der Weise hergestellt, daß man den Glührückstand des Zinkminerales mit verdünnter Essigsäure behandelte, die Acetatlösung von der rückbleibenden Kieselsäure und den Schwermetalloxyden filtrierte, in die schwachsaure Lösung zur Ausfällung von Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn und Eisen mehrere Stunden Schwefelwasserstoff einleitete und aus dem Filtrat abermals mit Schwefelwasserstoff das reine Zinksulfid ausfällte. In der Lösung blieb dann wegen der Gegenwart freier Schwefelsäure noch sehr wenig Mangan- und Magnesiumacetat, ferner Calcium- und unzersetztes Zinkacetat. Fällt man nun das Calcium als Sulfat aus, so erhält man eine Lösung, die wieder zur Laugung des Zinkminerales dienen kann und schließlich nach starker Anreicherung an Mangan- und Magnesiumverbindungen durch Destillation unter Zusatz von Schwefelsäure von der Essigsäure befreit wird. Das bei niederer Temperatur getrocknete Zinksulfid bildet dann die weiße Deckfarbe. **(D. R. P. 192 531.)**

Zur Herstellung von Zinksulfid aus Lösungen, die aus Pyriten oder Pyritabbränden u. dgl. erhalten werden, verfährt man nach **D. R. P. 222 291** wie folgt: Zu 1 cbm einer derartigen, neutral gestelltenFlüssigkeit, die z. B. pro Liter 15 g Zink, 18 g Eisenoxydul, 0,3 g Kobalt, je 0,1 g Kupfer, Blei und Arsen, 5 g Kochsalz, 60 g Natriumsulfat, 30 g Chlor, 12,3 g Schwefelsäureanhydrid, etwas Kalk und Magnesia enthält, fügt man bei 60° für 1 cbm Flüssigkeit 27 kg Zinkoxyd hinzu, erhitzt zum Sieden und bläst Luft ein, um das Eisen zu oxydieren. Der Niederschlag wird filtriert, getrocknet, geglüht und man erhält als Rückstand 27 kg rote Eisenoxydfarbe; die vom Eisen befreite Lösung wird mit Hilfe eines Sulfides (Schwefelnatrium) von den Metallen der Bleigruppe getrennt und man gewinnt schließlich nach Entfernung von Kobalt, Mangan und Nickel im Filtrat das gesamte Zink als Zinksulfat (88,6 kg), das direkt mit Bariumsulfid (93,34 kg) auf Lithopon verarbeitet werden kann.

Zur Ausscheidung von Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismut und Zinn in Sulfidform setzt man einer neutralen kalten Lösung der Metalle Zinksulfid als frischgefälltes Pulver zu, filtriert und fällt im Filtrat mit weiterem Zinksulfid das Cadmiumsulfid, filtriert abermals und fällt nunmehr nach Zusatz von Säure Arsen und Antimon als Sulfide aus. Arbeitet man bei der ersten Fällung in der Wärme, so fällt Cadmium zusammen mit den anderen Metallen aus, arbeitet man bei der ersten Fällung in der Kälte und bei der zweiten in Gegenwart von Säure, so fällt das Cadmium mit dem Arsen und Antimon aus. Man vermag so die gefärbten Sulfide zu entfernen und als wertvolle Nebenprodukte zu gewinnen (besonders Kupfer frei von As und Sb), während zugleich rein weißes Zinkpigment entsteht. (**D. R. P. 221 848.**)

Zur Herstellung von Zinksulfidfarbe als Bleiweißersatz werden nach **D. R. P. 223 837** die gerösteten, zinkhaltigen Erze in Natronlauge gelöst, dann trägt man in die kochende Lösung zunächst soviel Schwefel ein, daß alle Metalle, die dunkle Schwefelverbindungen liefern, ausgefällt werden. Man filtriert, fällt im Filtrate mit einer dem Zinkgehalt entsprechenden Schwefelmenge das ganze Zink als weißes Zinksulfid aus und erhält so durch Einwirkung des Schwefelalkalis im Entstehungszustande feinkörnigeres, leichter filtrierbares Schwefelzink, als wenn man vom fertig gebildeten Schwefelalkali ausgegangen wäre. Vgl. **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 336.**

Zur Herstellung von körnigem, leicht filtrierbarem Schwefelzink zerstäubt man eine konzentrierte Lösung von mineralsauren Zinksalzen in einer Atmosphäre von überschüssigem Schwefelwasserstoff und bewirkt durch diese innige Durchmischung im Gegensatz zu den herrschenden Ansichten völlige Umsetzung z. B. des Zinksulfates zu Zinksulfid. (**D. R. P. 285 390.**)

Zur Umsetzung eines aus alkalischen Lösungen gefällten Zinksulfides in ein Produkt, das, ohne gelb zu werden, durch Glühen entwässert werden kann, erhitzt man das gefällte Zinkoxysulfid enthaltende Zinksulfid mit Ammoniumsulfhydrat in geringem Überschuß unter Druck auf etwa 155° oder behandelt es vor dem Entwässern in Gegenwart von Fluß- oder Salzsäure im Schwefelwasserstoffstrom oder vermischt es schließlich, ebenfalls vor dem Entwässern, mit Schwefel und einem Alkalifluorsilicat. Man erhält so in allen Fällen ein weißes Produkt, da die Gelbfärbung des über 250° erhitzten Zinksulfides einer gewissen Menge Zinkoxyd zuzuschreiben ist, das durch einfache Lösung, z. B. durch verdünnte Essigsäure, nicht entfernt werden kann. Das so ohne gelb zu werden entwässerbare, geglühte Zinksulfid liefert dann Anstriche, die besonders witterungsbeständig sind. (**D. R. P. 235 015.**)

Zur Gewinnung von Schwefelzink von großer Deckkraft, besonders geeignet als **Malerfarbe**, setzt man einer in einem Druckgefäß auf 195° erhitzten Zinksulfatlösung die äquivalente Menge gleichheißer reiner 10proz. Schwefelnatriumlösung zu, erhitzt das Ganze noch eine Stunde auf 195°, filtriert nach dem Erkalten das sehr reine Schwefelzink, wäscht es und trocknet bei 100°. Nach einmaligem Verreiben besitzt das Produkt eine Deckkraft, die etwa $1^1/_2$ mal so groß ist wie jene des besten durch Verbrennung von Zinkdampf erhaltenen Zinkoxydweißes. (**D. R. P. 262 701.**)

706. Weiße Bariumfarben (Blancfix). Bariumsulfid und -sulfat.

Deutschl. Schwerspat ($SrSO_4$) $^1/_2$ 1914 E.: 89 233; A.: 749 715 dz.
Deutschl. Witherit ($SrCO_3$) $^1/_2$ 1914 E.: 17 235; A.: 6248 dz.
Deutschl. Barytweiß $^1/_2$ 1914 E.: 19; A.: 38 901 dz.

Die Fabrikation der Baritfarben (Lithopon und Blancfix) ist beschrieben in **Chem. Ind. 1879, 127.**

Über die Gewinnung des Schwerspates auf Lagerstätten in den Vereinigten Staaten, die Aufbereitung des Erzes, das Bleichen des Schwerspates mittels Schwefelsäure bzw. wenn Mangansuperoxyd vorhanden ist, durch Erhitzen mit Salpeter, Kochsalz und Schwefelsäure, und die Darstellung der wichtigsten Bariumverbindungen und Lithopone sowie ihre Anwendung siehe die ausführliche, zahlreiche Literaturangaben enthaltende Arbeit von **Th. L. Watson** und **J. Sharshall Gresty, Bull. Am. Min. Eng. 1915, 345.**

Über die Gewinnung der Baryte und die aus ihnen hergestellten weißen, weichen und reinen Anstrichfarben siehe **H. A. Gardner** und **G. B. Heckel**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 416.**

Man muß bei dem handelsüblichen Namen Schwerspat unterscheiden, ob das großkrystallinische, schlecht deckende Mineral oder das künstlich gewonnene Bariumsulfat vorliegt, das, aus einer Lösung ausgefällt, amorph oder kryptokrystallinisch ist. Der Unterschied läßt sich nach **A. Eibner** nur nach mikroskopischer Beobachtung und dann auch nur qualitativ feststellen, da

naturgemäß gefälltes Bariumsulfat und natürlicher Schwerspat im Gemenge durch einen Schlämmprozeß nicht quantitativ scheidbar sind. **(Farbenztg. 18, 468.)**

Zur Bereitung von schwefelfreiem Bariumsulfat behandelt man den aus Bariumsulfidlösung und Natriumsulfat erhaltenen, mit Salzsäure angesäuerten Niederschlag mit Chlorgas. **(D. R. P. 6722.)**

Zur Herstellung von Blancfix reduziert man Schwerspat mit Kohle zu Bariumsulfid, zersetzt es mit Salzsäure, verbrennt den freiwerdenden Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd und führt das Gas einer Bariumchloridlösung entgegen, während gleichzeitig Chlorgas eingeleitet wird. In dem Turm setzt sich unten feinst verteiltes Bariumsulfat ab, das von der wiederverwendbaren Salzsäurelösung abgetrennt wird. Man kann auch Schwerspat, Kohle und die äquivalente Menge Magnesiumchlorid verschmelzen, die abgespaltene schwefelige Säure mit Kalk zu Calciumsulfit umsetzen und dieses unter Mitwirkung eines Oxydationsmittels zur Zerlegung des gewonnenen Bariumchlorides benutzen. **(D. R. P. 19 073.)**

Ein Verfahren zur Reduktion von Calcium- oder Bariumsulfid mittels Kohle zu den betreffenden Sulfaten in der Drehrohrtrommel ist in **D. R. P. 307 612** beschrieben.

Die Reinigung von Schwerspat durch Benetzung mit Säure und folgendes Erhitzen auf 400° ist im **D. R. P. 89 658** beschrieben.

Um amorphes schwefelsaures Barium (Blancfix) zur Verwendung als Ölfarbe geeignet zu machen, erhitzt man das frisch gefällte Produkt schnell auf helle Rotglut und schreckt es dann mit kaltem Wasser ab. Der gemahlene und getrocknete Schlamm zeigt dann nicht mehr die Eigenschaft, mit Leinöl eine klumpende Masse zu bilden, sondern stellt einen gut verrührbaren indifferenten Farbgrundkörper dar, der als Bleiweißersatz bzw. durch Zusatz von Nuancierfarbstoffen zum Abschreckwasser als selbständiger Farbkörper dienen kann. **(Ber. 1879, 2159.)**

Zur Gewinnung von Erdalkalisalzen, namentlich Bariumsulfat, in kolloidaler Form, die beim Glühen porzellanartige, lichtdurchlässige Beschaffenheit annimmt, bewirkt man die Bildung jener Salze aus den salzbildenden Komponenten bei Gegenwart von Alkoholen oder anderen organischen Lösungsmitteln. Man kann auch die eine Komponente, also z. B. das Bariumchlorid, in alkoholischer und die anderen, also die Schwefelsäure, in wässeriger Lösung zusammengießen. **(D. R. P. 178 763.)**

Zum Aufschließen reduzierbarer Salze und Mineralien, z. B. von Schwerspat, bläst man Luft durch das auf dem Rost eines kippbaren Topfes (wie beim Huntington-Heberlein-Verfahren) aufgeschichtete Erzkohlegemenge, wobei im Verlauf der Reaktion Kohlenstoff, Bariumsulfat, sein Reduktionsprodukt Bariumsulfid und Luft in Wechselwirkung treten, so daß je nach den Betriebsbedingungen ein Endprodukt entsteht, das einen gewünschten Bestandteil in der Hauptmenge enthält. Schwerspat mit 40% Kohle gab so in einem Falle 45% Sulfid, 22% Oxyd, 14% Carbonat und 19% unzersetztes Sulfat. Im langsamen Luftstrom erhält man mehr Bariumsulfid, bei starker Luftzufuhr wird die Oxydausbeute erhöht und zugleich eine stärkere Entwicklung von schwefliger Säure erzielt. **(D. R. P. 227 175.)**

Nach dem Zusatzpatent verbläst man die feinpulvrige Mischung von Schwerspat (oder Gips) und Brennstoff in stückiger Form und nicht in Pulverform mit Luft oder man verschmilzt, um Körner zu erhalten, den Gips zuerst mit Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde oder anderen Fluß- und Reaktionsmitteln und mischt diese Körner dann mit dem Brennstoff. **(D. R. P. 307 101.)**

Zur ununterbrochenen Herstellung von Bariumsulfid leitet man Bariumsulfat im Gemenge mit Kohle in gleicher Richtung mit den reduzierenden Feuergasen bei einer Endtemperatur von 800—900° durch einen Drehrohrofen. Die Reduktion findet quantitativ statt und es bildet sich zu gleicher Zeit aus der Kohlensäure und der zugesetzten Kohle Kohlenoxyd, das den Öfen wieder als Wärmequelle zugeführt wird. Die Reaktionsmasse kann nicht schmelzen, trotzdem die Brenngase mit der höchsten Temperatur in den Ofen eingeführt werden, da der sich vollziehende endothermische Prozeß bei stets noch vorhandenem Material ein Steigen der Temperatur über die Ofentemperatur nicht gestattet. Das Brennmaterial wird bei diesem Verfahren quantitativ ausgenützt. **(D. R. P. 284 398.)**

Nach D. R. P. 250 092 erhält man einen weißen Pigmentfarbstoff von hoher Deckkraft durch Verschmelzen von reinem Bariumsulfat mit Natriumsulfat in geringem Überschuß. Man löst die Schmelze in Wasser, kocht das durch diesen Prozeß auf mechanischem Wege gereinigte, ausgefallene, feinpulverige Bariumsulfat erschöpfend mit Wasser aus und behandelt ev. zur weiteren Reinigung mit geringen Säuremengen nach. Durch bloßes Pulvern, Sichten oder Schwemmen des Schwerspates erhält man ebensowenig genügend deckende Farbkörper wie nach einem anderen üblichen Verfahren der Überführung des Minerales durch Erhitzen mit Kohle in Bariumsulfid und dessen Fällung mit Natriumsulfatlösung, da auch dieses als Blancfix bekannte Handelsprodukt als getrockneter Stoff eine harte krustige Masse bildet, die auch beim Vermahlen nicht genügend fein zu erhalten ist, so daß man den Farbkörper als Paste mit 30% Wasser in den Verkehr bringen und ein Produkt verwenden muß, das zur unmittelbaren Mischung mit Öl nicht geeignet ist. Vorliegendes Verfahren soll diese Übelstände beseitigen.

Nach **E. P. 161 655** gewinnt man ein dem gewöhnlichen Blancfix an Farbkraft und Feinheit überlegenes Farbpräparat, wenn man natürlich vorkommendes, durch ein 200-Maschensieb gesiebtes Strontium- oder Bariumsulfat in Oleum löst und es sodann mit Wasser wieder ausfällt.

Wenn auch die Deckkraft des Bariumcarbonats nicht befriedigt, so ist es doch in gefälltem Zustande rein weiß und ebenso haltbar wie Schwerspat, den es darin übertrifft, daß es wegen seiner geringeren Härte nicht so fein gemahlen zu werden braucht. Bariumcarbonat eignet sich auch, was Mischbarkeit mit Ölfarben betrifft, besser als Zinkweiß, weniger jedoch zur Farblackherstellung. **(Farbenztg. 18, 415.)**

Zur Gewinnung von Bariumaluminat leitet man feuchtes Salzsäuregas über ein glühendes Gemenge von Tonerde und schwefelsaurem Barit oder Wasserdampf über dasselbe Gemenge mit einem salzsauren Salz oder glüht Tonerde, schwefelsauren Barit und ein salzsaures Salz. Man erhält so aus 1 Tl. Bauxit und 1,45 Tl. Schwerspat allein bzw. unter Zusatz von 0,9 Tl. Calciumchlorid bei Rotglut 90% Ausbeute. **(D. R. P. 244 221.)**

Zur Gewinnung von Bariumaluminat erhitzt man ein feingepulvertes Gemisch von 100 Tl. Ton, 84 Tl. Schwerspat, 35 Tl. Kohle und 120 Tl. Kalkhydrat 8 Stunden auf 1200° und bindet so die Kieselsäure mittels des kalkhaltigen Materiales zu Calciumsilicat. Nach beendigtem Erhitzen extrahiert man das Bariumaluminat mit heißem Wasser; der Rückstand ist in der Zementindustrie verwendbar. **(D. R. P. 275 287.)**

Zur Gewinnung von Bariumverbindungen erhitzt man ein Gemenge von 70 Tl. Bariumsulfat mit einem aluminium- und kieselsäurehaltigen Stoff (z. B. 30 Tl. Ton) auf helle Rotglut, wobei das Sulfat in ein durch Säure zersetzbares Barium-Aluminiumsilicat umgesetzt wird und gleichzeitig Schwefeldioxyd entweicht. **(D. R. P. 249 857.)**

707. Lithopon. Allgemeines, Herstellung.

Deutschl. Lithopon $^1/_2$ 1914 E.: 24 458; A.: 83 709 dz.

Das erste Lithopon, die viel verwendete weiße Deckfarbe, erzeugte **Douhet** 1853 auf nassem Wege durch Fällung von Zinkvitriol mit Schwefelbarium und brachte es als „Metallweiß“ für Ölanstriche in den Handel. Das grundlegende Lithoponpatent von **J. B. Orr, D. R. P. 517,** stammt jedoch aus dem Jahre 1874 (vgl. **Ber. 1875, 1366**). Die unter dem Namen „verbessertes Zinkweiß“ gehandelte Farbe stellte **Boulez** dann 1877 durch Umsetzung von Bariumsulfid mit Zinkchlorid her und nannte sie Zinkolith oder Lithopon.

Über die Lithoponfabrikation und ihre mechanische Vervollkommnung siehe **O. Nagel** bzw. **C. Krueger** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, I, 617** und **1470.**

Eine kurze Übersicht über die Lithoponindustrie findet sich in Techn. Mitt. f. Mal. 28, 166.

In Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, 617 macht **O. Nagel** Verbesserungsvorschläge für die Fabrikation der Lithopone. Vgl. **Steinau, Chem.-Ztg. 1920, 974.**

Früher enthielt die Marke Lithopon Grünsiegel 32—40%, Rotsiegel 30%, Weißsiegel 25% und Gelbsiegel 15% Schwefelzink, doch haben sich diese Mengenverhältnisse im Laufe der Zeit verschoben. Nach der neueren Konvention enthält Grünsiegel 35, Rot- 30, Weiß- 26, Blau- 22 und Gelbsiegel 15% Zinksulfid, während der jeweilig fehlende Rest auf 100 durch Bariumsulfat ergänzt wird. Statt des letzteren wird übrigens auch oft natürlicher gemahlener Schwerspat zugesetzt.

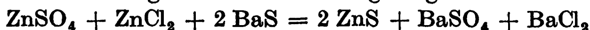
Nach dem Beschluß der Lithoponfabrikanten soll technisch reines Lithopon neben dem für die einzelnen Handelssorten festgelegten Gehalt an Bariumsulfat und Schwefelzink nicht mehr als 1% Zinkoxyd enthalten, da größere Mengen des letzteren die Beständigkeit der mit ihnen bereiteten Außenanstriche stark herabsetzen. — Siehe dagegen die Angaben von **W. Hirschel,** denen zufolge das Zinkoxyd dem Lithopon häufig Eigenschaften verleiht, die es für manche Zwecke wertvoller erscheinen lassen, z. B. wo es gilt ein Vergilben der Anstrichfarbe in dunklen, feuchten Räumen zu vermeiden. Jedenfalls ist „Lithopon für Lack“ ein Produkt, das ausschließlich durch Fällung von Zinksulfat und gefälltem Bariumsulfat hergestellt ist, wobei letzteres nicht durch gemahlenen Schwerspat ersetzt werden kann, der der Farbe ganz andere Eigenschaften verleiht. In diesem Sinne sollte zur Herstellung von Metallgrau nicht Grünsiegel, sondern Rotsiegel verwendet werden, das keinen Spat enthält. **(Farbenztg. 17, 1381, 1592 u. 1765.)**

Die Lithoponbildung vollzieht sich nach der Grundgleichung



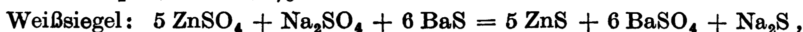
$$ZnSO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4 .$$

Man verarbeitet einerseits das durch Glühen von Schwerspat und Kohle erhaltene 80—85proz. Bariumsulfid, das durch Wasser nahezu vollständig ausgelaugt werden kann, und andererseits Zinkerze oder zinkhaltiges Material, dem man das Metall mittels Schwefelsäure entzieht, worauf man durch Vereinigung der beiden Lösungen das Lithopon, das ist ein Gemenge von Zinksulfid und Bariumsulfat, erhält. Den Mengen nach hat dieses Produkt einen Gehalt von 29,4% ZnS und entspricht etwa den Handelsmarken Rot- oder Grünsiegel. Mit wechselnden Schwefelzinkmengen oder unter Verwendung anderer Zinksalze gelangt man dann z. B. nach der Gleichung

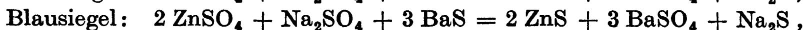


$$ZnSO_4 + ZnCl_2 + 2\,BaS = 2\,ZnS + BaSO_4 + BaCl_2$$

zu einem Lithopon, das 45,4% ZnS enthält. In ähnlicher Weise erhält man die Marken



Weißsiegel: $5\,ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 6\,BaS = 5\,ZnS + 6\,BaSO_4 + Na_2S$,



Blausiegel: $2\,ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 3\,BaS = 2\,ZnS + 3\,BaSO_4 + Na_2S$,



Gelbsiegel: $3\,Zn\,SO_4 + 4\,Na_2SO_4 + 3\,BaS + 4\,BaCl_2 = 3\,ZnS + 7\,BaSO_4 + 8\,NaCl$.

(E. Kochs und F. Seyfert, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 802.)

Nach dem Vorschlage von **Orr (Ber. 1875, 1366)** wird rohes Bariumsulfid ausgelaugt, die erhaltene Flüssigkeit mit gleichen Äquivalenten Chlorzink und Zinksulfat vermengt, der entstandene Niederschlag gesammelt, gepreßt, getrocknet, auf einem Herde erhitzt und noch heiß in kaltes Wasser geworfen. Diese letztere Behandlung soll eine starke Verdichtung zur Folge haben. Das gewaschene und feingemahlene Produkt ist eine Anstrichfarbe von besonderer Reinheit und Weiße.

Das Graphit-White wird durch die einfache Umsetzung von Zinkvitriol und Bariumsulfid nach der Gleichung



$$ZnSO_4 + BaS = BaSO_4 + ZnS$$

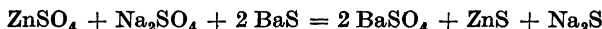
hergestellt, doch sind die technischen Schwierigkeiten bei der praktischen Ausführung des Verfahrens recht erhebliche, da der an sich nicht deckende Niederschlag in eine Deckfarbe umgewandelt werden muß. Ferner können auch die geringsten Spuren fremder Stoffe, besonders die Gegenwart von Mangan oder Selen, das Produkt verderben, so daß ein nach der Fabrikation blendendweißes Lithopon nach Monaten völlig nachgedunkelt sein kann. Dementsprechend bilden die Kosten für die Rohmaterialien, von denen das Schwefelbarium durch Reduktion von Bariumsulfat in Flammöfen und das Zinkvitriol im eigenen Betriebe aus Zinkrohprodukten hergestellt werden, nur einen kleinen Bruchteil der Fabrikationsspesen. Es hängt auch bei diesem Verfahren, wie bei zahlreichen theoretisch sehr einfachen Methoden der chemischen Großindustrie das Gelingen von Spezialerfahrungen ab, die natürlich in jedem Betrieb sorgfältig gehütet werden. **(E. P. 3864/1877** und **750/1883**; vgl. **Foehr, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, vom 10. März 1907.)** Vgl. **Chem.-Ztg. 1878, 410.**

Das Trocknen von Lithoponen in einem z. B. mit Aluminium ausgekleideten Drehrohr ist in **D. R. P. 329 711** beschrieben.

Nach **S. Boulez (Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1877, 100)** vereinigt man zur Gewinnung von Lithopon (Zinkolith) die Lösungen von Schwefelbarium und Chlorzink, wodurch Schwefelzink gefällt wird und das gebildete gelöste Bariumchlorid durch das entstandene Zinkvitriol in unlösliches Bariumsulfat übergeführt wird. Die beiden Niederschläge werden gewaschen, getrocknet, bei Kirschrotglut gebrannt und aufgearbeitet wie üblich. Das entstandene Chlorzink kann wieder zur Fällung von Schwefelbarium verwendet werden.

Die Herstellung einer aus Schwefelzink und Bariumsulfat bestehenden weißen Deckfarbe unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalien ist ferner in **D. R. P. 6738** beschrieben. Man versetzt nach den Angaben der Patentvorschrift eine alkalische Zinklösung mit soviel Kalium- oder Natriumsulfat, daß die Schwefelsäure des Salzes zur Bildung von Bariumsulfat ausreicht, dann fällt man mit Schwefelbarium, trocknet den Niederschlag, glüht ihn, schreckt die Masse mit Wasser ab und arbeitet auf wie üblich.

Ein der Marke Gelbsiegel nahestehendes Lithopon erhält man neben Natriumsulfid nach der Gleichung

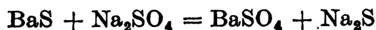


$$ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,BaS = 2\,BaSO_4 + ZnS + Na_2S$$

durch Vereinigen der Lösungen von Zinksulfat, Natriumsulfat und Bariumsulfid in den entsprechenden Mengenverhältnissen. **(A. P. 680 603.)**

Zur Gewinnung von Schwefelzink und Blancfix versetzt man eine konzentrierte Lösung von schwefelsaurem Zink nach **D. R. P. 45 952** mit 2 Mol. Kochsalz in gesättigter Lösung. Beim Abkühlen auf etwa 12° scheidet sich Glaubersalz aus, während Chlorzink in Lösung bleibt. Setzt man nun der Chlorzinklösung Schwefelbarium zu, so erhält man Schwefelzink, während das in Lösung gebliebene Chlorbarium mit dem Glaubersalz unter Bildung von schwefelsaurem Barit reagiert.

Zur Gewinnung von Lithopon direkt aus Erzen schließt man zink- und bariumhaltige Kupferschlacken mit Natriumsulfat auf, wobei man zu dessen Reduktion soviel Kohle zusetzt, daß nur die Hälfte des Sulfats zu Sulfid reduziert wird, und erhält dann nach der Gleichung



$$BaS + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2S$$

im festen Rückstand Natriumsulfid, das mit dem in der Schmelze vorhandenen Zinkoxyd nach der Gleichung



$$ZnO + Na_2S = ZnS + Na_2O; \qquad ZnO + Na_2O + Na_2S = ZnS + 2\,Na_2O$$

reagiert und das gebildete Natriumoxyd das Zinksilicat unter Bildung von Zinkoxyd, Natron und Kieselsäure zersetzt. Wäscht man dann die fertige Schmelze mit Wasser, bis die alkalische Reaktion beseitigt ist, so erhält man ein inniges Gemenge von Zinksulfid und Bariumsulfat, das, getrocknet und gemahlen, direkt als Farbstoff dienen kann. Man kann auch das ganze Natriumsulfat mit Kohle zu Natriumsulfid reduzieren und gewinnt dann das in den Schlacken enthaltene Zink als fast reines Zinksulfid. **(D. R. P. 122 091.)**

Reine Lithopone erhält man durch Verstäuben der Rohfällung von Bariumsulfid und Zinksulfat in einen erhitzten Luftstrom, so daß das Zinksulfid oberflächlich zum Teil oxydiert wird und im ganzen ein feines Pulver resultiert. **(A. P. 1 399 500.)**

Die Herstellung von Lithopon aus Bariumsulfat und Zinksulfid im Muffelofen ist in **A. P. 1 356 387** beschrieben.

Zur elektrolytischen Reinigung von Zinklaugen für die Lithoponfabrikation verwendet man als Anode eine Zinkplatte und elektrolysiert in einem mit Blei ausgekleideten, als Kathode

dienenden Gefäß. Die Fremdmetalle, insbesondere das Cadmium, scheiden sich dann schon bei gewöhnlicher Temperatur schwammartig an den Bleiwandungen ab, während man früher kochend mit Zinkstaub fällen mußte und auch nach Zusatz von Kupfervitriol zur Beförderung der Ausfällung diese nie völlig bewirken konnte. Die vorherige Entfernung von Mangan und Eisen ist nicht nötig. (**D. R. P. 199 493.**)

708. Lichtechte Lithopone.

Die weiteren Herstellungsverfahren des Lithopons (vgl. auch **D. R. P. 3589, 6151** u. a.) hatten in erster Linie das Ziel, die Verfärbung des Farbstoffes am Lichte zu verhindern. Die Ursache dieses Grauwerdens, namentlich im direkten Sonnenlicht, ist völlig einwandfrei noch nicht festgestellt und dürfte wohl auch verschiedene Ursachen (vor allem molekulare Umsetzungen) haben. Vgl. **[424]**.

Der gelbliche Stich des Zinkweißes beruht häufig auch auf Spuren von Schwefelcadmium, die in dem Material vorhanden sind. Solches Zinkweiß wird durch Erhitzen an der Luft reinweiß, da das Cadmiumsulfid in ungefärbtes Oxyd übergeführt wird.

Die Wiedererhitzung **verfärbten Zinkweißes schlug schon A. Speidel vor, um das Produkt zu verbessern und um ihm seine ursprüngliche rein weiße Farbe wiederzugeben. (Chem. Zentr.-Bl. 1874, 80.)**

Nach **D. R. P. 163 455** wird das Schwarzwerden der Lithopone hervorgerufen durch das Vorhandensein und die Zersetzung von Chlorverbindungen. Man setzt daher dem fertigen Lithopon nach dem Glühen und Waschen bis zu 2% Bariumsuperoxyd zu, um diese Verbindungen zu oxydieren. (Vgl. auch **E. P. 17 956/03.**) Nach **Zusatz D. R. P. 170 478** kann man mit demselben Erfolg auch an Stelle des Bariumsuperoxydes Wasserstoff- oder Alkalisuperoxyd verwenden. Das fertige Produkt enthält weder Bariumoxyd noch kohlensauren Baryt, ist daher frei von jeder schädlichen Beimengung.

Zur Herstellung licht- und luftbeständiger Lithopone behandelt man nach D. R. P. 197 166 100 Tl. geglühtes und gemahlenes Lithoponweiß bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit mit einer Lösung von $^1/_2$—5 Tl. eines Alkalinitrits und mit Magnesiumcarbonat oder man leitet unter Rühren 1—5 Stunden direkten Dampf ein, filtriert, verreibt mit Wasser zu einem homogenen Brei, trocknet und mahlt.

Nach D. R. P. 254 291 soll auch ein Zusatz von etwa 5% Kaliumnitrat zu dem feuchten oder trockenen Lithopon seine Schwärzung verhüten. Das Nitrat übertrifft die sonst verwendeten Alkalinitrite insofern, als es nicht wie diese das Gelbwerden vieler Leinöl- bzw. Firnissorten verursacht und überdies nicht giftig ist, was sehr in Betracht kommt, da Lithopon im Gegensatz zu Bleiweiß fast nur als trockenes Pulver zur Verwendung gelangt. (**D. R. P. 254 291.**)

Zur Erhöhung der Licht- und Wetterbeständigkeit des **Schwefelzinks, das die Eigenschaft hat, sich am Lichte gelb, braun, grau bis schwarz zu färben, entwässert man es nach D. R. P. 200 998** z. B. durch Trocknung bei erhöhter Temperatur bis auf ein Verhältnis von 5 Mol. Zinksulfid und 1 Mol. Hydratwasser, da Versuche ergeben haben, daß die Hydrate des Schwefelzinkes mit abnehmendem Wassergehalt auch weniger licht- und wetterempfindlich werden. Mit der Abnahme des Wassergehaltes sinkt jedoch auch die Deckkraft des Produktes und eine völlige Entwässerung des z. B. verwendeten Hydrates 9 ZnS · 2 H_2O führt zur Gelbfärbung des Produktes, so daß praktisch ein bestimmter Grad des Wassergehaltes festgehalten werden muß.

Um Lithopon lichtecht zu machen, verrührt man es (100 kg) nach D. R. P. 202 258 mit einem während einer Stunde auf 150—160° erwärmten Gemenge von 20 kg Leinöl und 3 kg Ätzkali bzw. setzt ihm während der Fabrikation oder im fertigen Zustande andere Seifen auch der Erdalkalien oder des Aluminiums zu.

Zur Herstellung lichtbeständiger Lithopone mischt man die Rohpräparate mit salzartigen Verbindungen, die auf Zinksalzlösungen fällend wirken und keine saure Reaktion zeigen. Man läßt das Lithopon einige Zeit z. B. mit einer Sodalösung (statt Soda auch Kaliumcarbonat, Alkaliphosphat, Borate, Sulfide, Hydroxyde) stehen, filtriert und trocknet ohne nachzuwaschen. Man kann die Salze dem Lithopon auch trocken zufügen und die Mischung trocken oder naß vermahlen, oder man schreckt das geglühte Lithopon durch Eintragen in eine Lösung solcher Salze ab und trocknet. (**D. R. P. 202 420.**)

Über ein Verfahren zur Herstellung von lichtechtem Lithopon durch absolute Entfernung der Luft vom Beginne des Glühens an siehe **D. R. P. 202 709.**

Nach **D. R. P. 229 642** wird die Lichtechtheit der Lithopone durch Zusatz phosphor- oder kieselsaurer Alkalien oder ihrer Gemenge wesentlich erhöht; man erhält z. B. durch einen Zusatz von 3% Bariumsilikat und 2% Soda ein sehr lichtechtes Lithopon. Nach **Zusatz D. R. P. 254 689** kann man statt der alkalisch wirkenden Salze der Alkalien auch die freien Alkalien oder Nitrite, Nitrate, Phosphate, Bicarbonate usw. im Gemenge mit phosphorsauren oder kieselsauren Erdalkalien den Ausgangsstoffen des Lithopons oder dem fertigen Lithopon zusetzen.

Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Vermeidung des Schwarzwerdens an der Luft setzt man den Lithoponen nach **E. P. 28 553/10** Chloride, Sulfate, Nitrate usw., kurz, Stoffe zu, die sich mit Wasser wieder auswaschen lassen. Das Pigment wird mit der wässerigen Lösung dieses Zusatzmittels vermischt, worauf man bis zur Vertreibung des Wassers und Erweichung des Salzes auf 500—900° erhitzt, abkühlt und mit Wasser auswäscht.

Um Zinksulfid licht- und wetterbeständig zu machen, wäscht man es nach seiner Ausfällung aus saurer Lösung nur unvollkommen aus, so daß es noch etwas saures Salz oder etwa 2% Schwefelsäure enthält, wäscht dann erst nach 14 Tagen gründlich und trocknet. **(D. R. P. 246 021.)**

Zur Gewinnung licht- und wetterbeständiger Lithopone leitet man während des Zusammenfließens der Zink- und Schwefelbariumlauge zur Fällung des Rohlithopons pro Kilogramm des auszufällenden Materiales 2,5 cdm SO_2 ein oder arbeitet in der Weise, daß man Schwefeldioxydverbindungen in nicht alkalischen Lösungen anwendet oder daß man zum Abschrecken des geglühten Lithopons schwefeldioxydhaltiges Wasser benützt. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Zinksulfid aus einer Lösung, in der seine eigene Löslichkeit sehr gering ist, als amorpher Niederschlag auftritt und daß sich gleichzeitig Sulfhydrate und von ihm abgeleitete komplexe Verbindungen bilden, die im ultravioletten Lichte zersetzt werden und so die Schwarzfärbung des Lithopons verursachen. In vorliegendem Falle entstehen diese Körper nicht, sondern nur reines krystallinisches Zinksulfid, wenn man es mit einem Körper zusammenbringt, der ihm gegenüber schwache Lösungstension besitzt. **(D. R. P. 264 904.)**

Nach **D. R. P. 250 958** kann man lichtbeständige Lithopone auch herstellen, wenn man das feine Lithoponpulver in der 2—3fachen Menge Wasser suspendiert, etwa 0,1% eines Alkalisalzes zufügt, und mit Platin- oder Aluminiumelektroden während 2 Stunden einen Strom von 5 Amp. durchschickt.

Zur Herstellung lichtechter Lithopone aus chlorfreien oder chlorhaltigen Zinkrohlaugen entzieht man diesen zuerst die Ammoniumsalze, versetzt sie mit Ammoniak, bis das Zinkoxydhydrat eben gelöst ist, kocht kurz auf, setzt granuliertes Zink hinzu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es werden so die die Lichtunechtheit des Lithopons bedingenden, gefärbte Sulfide bildenden Metalle ausgefällt. **(D. R. P. 324 646.)**

709. Lithoponersatz.

Reines Lithopon besteht aus einem innigen Gemenge von 30,5% Zinksulfid, 1,5% Zinkoxyd und 68% Bariumsulfat, dem nicht selten Kaolin, Gips oder Bariumcarbonat beigemengt sind. Das unter dem Namen „Duraboweiß" im Handel befindliche Decklithopon besteht z. B. aus 24,5% Zinksulfid, 51% Bariumsulfat, 18% Kaolin und 5,5% Infusorienerde. (Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 146.)**

Ein Gemisch von Blancfix und Zinkweiß erhält man nach **D. R. P. 5926** durch Behandlung von Zinkweiß mit Sodalösung und Ausfällung der Schwefelsäure aus dem entstandenen Natriumsulfat mit Chlorbarium; dann wird wie üblich durch Glühen usw. aufgearbeitet.

Eine besonders deckkräftige, weiße Zinkfarbe wird nach **E. P. 1915/81** aus Zinksulfid oder aus dem Gemenge von Schwefelzink und Bariumsulfat erhalten, wenn man ihm vor dem Glühen 5% Magnesia zusetzt.

„Sulfopon" ist ein Gemenge von Gips und Schwefelzink und wird nach **D. R. P. 74 591** hergestellt durch Fällung einer Zinksulfatlösung mit Schwefelcalcium. Bei der Herstellung des Schwefelcalciums aus einem kochenden Gemenge von je 50 Tl. Schwefelblüte und Ätzkalk mit 1000 Tl. Wasser entstehen auch Polysulfide des Calciums, deren Mitwirkung bei dem Fällungsprozeß dadurch zu einem weichen und geschmeidigen Lithopon führt, daß der bei der Schwefelzinkfällung bei 44° zugleich abgeschiedene freie Schwefel beim folgenden Glühen des Niederschlages entweicht und so die ganze Masse auflockert. Im Gegensatz zu den sonstigen Lithoponerzeugnissen braucht das Glühprodukt dieses Sulfoponprozesses nicht mit Wasser abgeschreckt zu werden.

Eine weiße Deckfarbe erhält man auch durch mäßiges Glühen eines gemahlenen Gemenges äquivalenter Teile von Zinkvitriol und Kreide oder Witherit. Die Masse schmilzt zunächst im Krystallwasser, bläht sich dann unter dessen Verflüchtigung auf und gibt schließlich Kohlensäure ab, so daß Zinkoxyd und schwefelsaurer Kalk bzw. Bariumsulfat entstehen. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das Gemenge beider Körper bei wesentlich niederer Temperatur zu den Endprodukten umgesetzt wird, als jeder der Stoffe allein. Man glüht übrigens nur solange, als noch geringe Mengen von unzersetztem Ausgangsmaterial vorhanden sind, da dadurch die Trockenfähigkeit der als Zinkanhydrit bzw. Zinkbarit in den Handel kommenden Deckfarben wesentlich gesteigert wird. **(D. R. P. 80 751.)**

Nach **H. Williams (Chem.-Ztg. 1912, 1188)** bediente man sich zur Herstellung von Anstrichfarben für den Verbrauch in der Marine seit 1911 statt der früher verwendeten Zinkbleifarbe eines lithoponartigen Pigmentes aus Zinkoxyd und schwefelsaurem Barium und als Verdünnungsmittel bei Erzeugung des schiefergrauen Anstriches der aus Petroleum durch Destillation gewonnenen Kohlenwasserstoffe.

Zur Herstellung einer weißen Anstrichfarbe setzt man die Lösungen molekularer Mengen von Chlorzink und Bariumhydroxyd um und fügt der erhaltenen Lösung von Zinkhydroxyd und Bariumchlorid die Lösung von 1 Mol. Zinksulfat bei, so daß sich Bariumsulfat bildet, das sich auf dem bei der ersten Reaktion gebildeten Zinkhydroxyd niederschlägt. **(D. R. P. 167 772.)**

Zur Herstellung von Schwefelzinkfarben hoher Deckkraft suspendiert man in der Zinksulfatlösung nach **D. R. P. 180 718** Calciumsulfat oder -carbonat, Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat zu und fällt das Zink z. B. mit einem Alkalisulfid als Sulfid auf dem suspendierten Körper aus. Vgl. **Zusatz D. R. P. 189 145:** Verwendung von Bariumcarbonat an Stelle der genannten Zusatzstoffe.

Eine lithoponähnliche weiße Farbe, die zusammen mit nicht entfärbten Ölen benutzt werden kann, weil ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Entwicklung von Schwefeldioxyd und damit zur Bleichung der Öle genügt, wird durch die Umsetzung von Schwefelbarium oder Bariumoxyd mit Zinksulfit erhalten. **(D. R. P. 182 730.)**

Der Lithoponersatz „Grisdoraweiß" besteht nach **Herzfeld, Farbe und Lack 1912, 190** aus 64,6% gefälltem Bariumsulfat, 18% Schwefelzink und 16,65% Zinkweiß, doch ist es für die Güte und Brauchbarkeit dieses und ähnlich hergestellter Ersatzstoffe von großer Bedeutung, ob die Bestandteile als trockene Pulver miteinander gemischt oder aus ihren Lösungen gemeinsam ausgefällt werden.

Ein ähnlich zusammengesetztes mit 17,2% Öl angeriebenes Gemenge, das als Zinkweißersatz unter dem Namen „Rivalin" in den Handel kommt (siehe auch Ripolin), besteht nach **Farbe und Lack 1912, 294** aus 59,44% Schwerspat, 34,64% Zinkweiß und 5,92% Kreide, wobei das Zinkweiß in den bunten Sorten ganz oder teilweise durch die entsprechenden Farben ersetzt ist. Das „Rivalin Megerle" soll übrigens nach den Angaben der Firma selbst aus reinem Zinkweiß, ohne irgend einen Zusatz verbilligender Stoffe bestehen.

Das Grisol, eine bleifreie Anstrichfarbe, besteht aus Aluminiumsulfat und Zinkoxyd und kommt als Leinölpaste und gutempfohlenes Rostschutzmittel in den Handel. Seine Deckkraft ist doppelt so groß als die der Mennige, während die Gestehungskosten sich nur auf die Hälfte belaufen. **(A. Livache, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 786.)**

Zur Herstellung einer weißen Deckfarbe vermischt man das aus Chlorzink und Schwefelbarium ausgefällte Schwefelzink in der chlorbariumhaltigen Mutterlauge mit Wasserglas und Soda und versetzt hierauf mit besonders präpariertem Tonerdesilicat. **(F. P. 455 909.)**

Zur Herstellung weißer Mineralfarben erhitzt man Bariumsulfat und Zinkoxyd bei Gegenwart von Natrium- oder Magnesiumsulfat auf Temperaturen von 500 bis höchstens 900°, so daß Verflüssigung, nicht aber chemische Umsetzung erfolgt, läßt erkalten, laugt die Masse zur Erzielung einer besonders lockeren Form des zu gewinnenden Farbpulvers mit Wasser aus und verarbeitet es wie üblich zu streichfähiger Farbe. **(D. R. P. 278 426.)**

710. Andere weiße Mineralfarben.

Der in der Farbenfabrikation verwendete Gips ist stets gemahlener, natürlicher Gipsstein, gebrannter Gips kommt als Substrat oder Farbenverbindungsmaterial nie in Betracht. Gips beeinflußt die Trockenfähigkeit und Haltbarkeit der Anstriche, namentlich der Fußbodenfarben, nur wenn er in größeren Mengen zugesetzt wird, ungünstig und dementsprechend bildet er ein Hauptzusatzmittel für Kalk- und Leimanstriche und für Tapeten- und überhaupt Papierfarben. Ohne Nachteil für die Trockenfähigkeit eines Firnisses kann Gips zusammen mit Bleichromat, Chromgrün, Eisenoxydfarben, Pariserblau, Ultramarin, Zinkweiß und Lithopone-Mischfarben, nicht aber mit französischem Ocker verarbeitet werden. **(Farbenztg. 18, 908.)**

In **Chem.-Ztg. 1920, 661** beschreibt **A. Cobenzl** die Entstehung des Satinweißfarbstoffes nach der Gleichung:



$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,Ca(OH)_2 = Al_2Ca_3O_6 + 3\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$$

und seine Herstellung. Man rührt 130 g Aluminiumsulfatpulver (gesiebt durch Sieb Nr. 260) in aus 90 g Ätzkalk und 220 ccm kochendem Wasser bereitete Kalkmilch ein. Die Masse erwärmt sich, wird nahezu fest und kann nunmehr durch Hinzufügung von 250 ccm Wasser direkt in streichbare Form übergeführt werden. Dieses Satinweiß gibt mit Caseinlösung den gewünschten Hochglanz auf Papier, mit Farbstoffen (Ponceau) vorzügliche Farblacke. Vgl. **Chem.-Ztg. 44, 661** u. **[II. 157].**

Nach **D. R. P. 21 587** erhält man ein gut deckendes Weiß durch Fällung einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium mit Chlorcalcium, Vermengen der chlormagnesiumhaltigen Flüssigkeit mit 10% Chloraluminium und abermalige Fällung durch Kalkhydrat. Ein billigeres Weiß wird erhalten, wenn man die Sulfate aus ihren wässerigen Lösungen mit Kalk fällt.

Um Magnesit, der für sich als Farbenbestandteil nicht genügend deckt, als gut deckende Anstrichmasse verwenden zu können, setzt man 100 Tl. des bei etwa 600° geglühten Euböamagnesits 15—30 Tl. Chlormagnesium und etwas gemahlenen Marmor oder Kalkstein als Füllstoff zu. Die fein gekollerte Masse wird luftdicht aufbewahrt und vor dem Gebrauch einfach mit Wasser zu streichbarer Form angerührt. **(Farbe und Lack 1912, 310.)**

Auch der natürlich vorkommende, je nach dem Eisengehalt mannigfaltig gefärbte Bauxit, besonders die istrianischen, dalmatinischen und oberungarischen Sorten können als Körperfarben dienen. An Ort und Stelle benützt man das stark färbende weiche Pulver zum Färben der Schafe. **(M. Bragg, Farbenztg. 24, 1868.)**

Über Titan und Titanweiß siehe **Dyes, Chem.-Ztg. 1918, 356.**

Über Titanfarben referiert **Rasser** im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1922. 73.**

Zur Darstellung von Titansauerstoffverbindungen, die als weiße Malerfarbe verwendbar sind, behandelt man das titan- und eisenhaltige Material mit Schwefelsäure, erhitzt die Sulfatmasse zur gleichzeitigen Gewinnung von Schwefelsäure mit Röstgasen auf etwa 600°, evtl. zusammen mit einem Chlorid mit oder ohne Zutritt von Luft, und laugt dann das Eisensulfat

aus, so daß man einen wesentlich aus Titansäure bestehenden Rückstand erhält. Man kann auch die erstarrte Ilmenitschwefelsäuremasse ohne vorhergehende Erhitzung bis zur teilweisen Zersetzung der Sulfate unmittelbar zusammen mit einem Chlorid mit oder ohne Zutritt von Luft oder Röstgasen erhitzen und dann auslaugen. **(D. R. P. 276 025.)**

Eine gegen farbzerstörende Einflüsse, besonders der in der Maltechnik üblichen Bindemittel beständige weiße Titanfarbe erhält man durch Calcinieren einer Titansauerstoffverbindung, speziell Titanhydrat, zusammen mit Phosphorsäure oder einem Phosphat bis zur Beseitigung des Hydratwassers. Man erwärmt z. B. rohe Titansäure mit Schwefelsäure, die auf TiO_2 berechnet 2,5% Phosphorsäure enthält, etwa 1 Stunde auf 100—150°, vermahlt die erhaltene harte Sulfatmasse mit Kochsalz (zur Bindung der Schwefelsäure als Sulfat) erhitzt das Gemisch auf 300—500° und laugt die gesinterte Masse mit Wasser aus. **(D. R. P. 303 458.)**

Die bei der Herstellung weißer Titanfarben gleichzeitig mit dem Titanhydrat ausfallenden Meta- und Orthotitansäuren sind als Farbkörper völlig wertlos, da ihnen stets basische Titansalze beigemischt sind. Man entfernt diese durch Behandlung mit einer löslichen Metallverbindung, wodurch man Titanhydrat und Metallsalze erhält, oder dadurch, daß man die ausgewaschenen Hydrate mit Sodalösung behandelt und deren Überschuß mit einer Mineralsäure beseitigt, wobei die Base auch in einer zur völligen Umwandlung der basischen Titansalze unzureichenden Menge verwendet werden kann. Das entstandene lösliche Sulfat wird dann durch Auswaschen entfernt, worauf man den Rückstand schließlich mit dem löslichen Salz eines schwer lösliche Sulfate bildenden Metalles behandelt. **(D. R. P. 307 951.)** Vgl. **(A. P. 1361866** und **1361867.)**

Ein den Blei- oder Zinkfarben ähnelndes weißes Farbenpigment besteht nach **Norw. P. 31 005** ganz oder zum Teil aus den Titanaten zweiwertiger Schwermetalle, deren Salze farblos sind.

Nach **D. R. P. 326 813** calciniert man zur Gewinnung weißer Pigmentfarben ein gefälltes basisches Titansalz mit der zur Säurebindung genügenden Menge Erdalkalicarbonat bei 900 bis 1000° bis krystallinisches Titandioxyd entstanden ist, und erhält so eine im Licht unveränderliche Deckfarbe, die auch mit Zinkweiß, Bleiweiß oder Lithopon zusammen verarbeitet werden kann.

Eine Titanfarbe erhält man durch Verschmelzen von Kohle, Schwefel, titanhaltigem Gut und einer festen anorganischen Metallverbindung, die in dem Pigment neben dem Titan mit vorhanden sein soll. Man säuert dann an, fällt so Titan und Begleitmetall aus und röstet das Gemenge der beiden. **(A. P. 1 396 924.)**

Eine weiße Farbe besteht nach **A. P. 1 409 648** aus Bariumsulfat, Titanoxyd und Natriumsulfat.

Über die Industrie des Antimons und die weißen Antimonanstrichfarben siehe Farbenztg. 1908, 580.

Als weiße Antimonfarbe können antimon- und antimonigsaures Bleioxyd dienen. Das erstere wird dargestellt durch Verpuffen von 1 Tl. Schwefelantimon mit 5 Tl. Natronsalpeter, Auslaugen der erkalteten Masse und Fällung der Lösung mit Bleizuckerlösung. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag auf porösen Tonplatten bei gelinder Wärme getrocknet. Das antimonigsaure Bleioxyd wird dargestellt aus schwefelsaurem Antimonoxyd, durch Schmelzen mit calcinierter Soda; die geschmolzene und erkaltete Masse wird mit Wasser ausgekocht und die Lösung mit Bleizuckerlösung niedergeschlagen. Das zurückbleibende zweifach-antimonsaure Natron wird abermals mit Soda geschmolzen.

Zur Gewinnung einer antimonhaltigen weißen Farbe leitet man die bei der Röstung von Schwefelantimon sich bildenden, aus Antimonoxyd und schwefliger Säure bestehenden Dämpfe, zugleich mit Luft, in eine Lösung oder Suspension von Calcium- oder Bariumhydroxyd oder -carbonat und erhält nach dem Filtrieren und Trocknen eine dem reinen Antimonoxyd an Deckkraft überlegene Farbe. **(D. R. P. 190 657.)**

Zur Bereitung einer weißen Deckfarbe aus Antimonoxyd bläst man in seine alkalische Lösung Luft oder Sauerstoff ein, um alles etwa vorhandene Sulfat zu entfernen. **(A. P. 1 396 914.)**

Zur Gewinnung von Farbstoffen behandelt man gepulverte Antimonerze mit Bariumsulfidlösung, leitet Luft und Kohlensäure ein, filtriert vom kohlensauren Baryt, der sich zunächst abscheidet und dann von den den Farbstoff darstellenden Antimonhyposulfit. **(E. P. 12 723/1885.)**

Zur Herstellung schwefelhaltiger Antimon- und Arsenfarben behandelt man Lösungen der schwefelantimonsauren oder schwefelarsensauren Alkalien oder Erdalkalien mit den bei der Röstung der Antimonmineralien erzeugten Gasen, spart so an Mineralsäure, verhindert die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und erhält nicht mehr wertlose Ablaugen, sondern Thiosulfatlösungen, die zur Fabrikation von Antimonrot oder Antimonzinnober verwendet werden. **(D. R. P. 172 410.)**

Zur Herstellung von Wolframweiß fällt man eine Lösung von wolframsaurem Natron mit einer Lösung von Bleizucker; der Niederschlag wird mit Essigsäure von 1,05 oder Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt wurden, 48 Stunden digeriert. Das ausgewaschene und getrocknete, zweifach wolframsaure Bleioxyd ist blendend weiß und wird, mit Leinölfirnis angerieben, zum Anstrich verwendet. **(Dingl. Journ. 113, 117.)**

Über wolframsaures Zinkoxyd (aus Zinkchlorid und Natriumwolframat) als Bleiweißersatz siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1188.**

Zur Herstellung nicht nachleuchtender stark fluorescensfähiger wolframsaurer Metallverbindungen mischt man reinste, durch wiederholtes Umkrystallisieren von Ammoniumparawolframat und Fällen mit reinster Salpetersäure erhaltene Wolframsäure mit dem betreffenden Metalloxyd und glüht. Oder man fällt reine Ammoniumwolframatlösung mit Metall, zweckmäßig Erdalkalimetallsalz, und glüht den Niederschlag ebenfalls. **(D. R. P. 358 075.)**

Nach **Sacc, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1869, 305** ist wolframsaures Barium ein ausgezeichnetes Bleiweißsurrogat, das ebenso gut deckt wie Bleiweiß und beständiger ist wie Zinkweiß.

In **D. R. P. 91 605** wird empfohlen wolframsauren Kalk und wolframsaures Zink als weiße Deckfarben zu verwenden. Besonders das erstere Salz soll die Deckkraft des Bleiweißes erreichen, es läßt sich außerdem im Gegensatz zum Bleiweiß, zur Herstellung von Leim- und Aquarellfarben verwenden, ohne durch Mittel verändert zu werden, die den Bleiweißanstrich bräunen. Die Metawolframate sind ungeeignet.

Zum Ersatz des gegen bunte Farben empfindlichen Zinkweißes setzt man den Malerfarben schwerlösliche wolframsaure Salze, auch solche, deren Metall ein gefärbtes Sulfid ergeben, zu, verreibt also z. B. Calciumwolframat unter Zusatz von Dichlorhydrin als aufschlämmendes Mittel und evtl. unter Zusatz von Glycerin mit Pflanzengummi und den für die Aquarellmalerei sehr geeigneten, aber zinkweißempfindlichen Farblacken aus der Küpenfarbstoffreihe des Indanthrens, Aldols, Thioindigos usw. **(D. R. P. Anm. W. 40 438, Kl. 75 c.)**

Das gegen Schwefelwasserstoff äußerst empfindliche, zwar rein weiße, aber zu teuere Wismutweiß wird nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 378** hergestellt durch Auflösen von metallischem Wismut in Salpetersäure und Ausfällen der Lösung mit Wasser. Trotz seiner Giftigkeit findet das Produkt heute noch Anwendung zu Schminken. Vgl. **Bd. III [515]**.

In **Farbenztg. 1909, 846** sind seltenere weiße Pigmentfarben (Bleisulfid, French-Weiß, Caledonia-Weiß, sublimiertes und ungiftiges Bleiweiß, Antimon-, Strontium-, Wolfram-, Wismut-, Zinnweiß usw.) beschrieben.

Bunte Mineralfarben.

711. Ultramarin. Literatur und Allgemeines.

Deutschl. Ultramarin (-farblack) $^1/_2$ 1914 E.: 351; A.: 80375 dz.

Hoffmann, R., Ultramarin. Braunschweig 1902.

Über Ultramarin siehe die umfangreiche Arbeit von **G. Guckelberger, Lieb. Ann. 213, 182,** ferner die Literaturzusammenstellung in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1882, 428, Fußnote 2.**

Eine ausführliche Arbeit über Ultramarin von **W. C. Brögger** und **H. Bäckström**[1] findet sich in der **Zeitschr. f. Krystallogr. Jahrg. 18.**

Über die Herstellung von Ultramarin und anderen Tonerdepräparaten siehe **M. Feigensohn, Chem.-Ztg. 1905, 783,** vgl. **J. Hoffmann, Chem.-Ztg. 1910, 820.**

Über Fortschritte auf dem Gebiete der Ultramarinfabrikation bis 1911 unterrichtet eine Arbeit von **M. v. Reiboldt** in **Chem.-Ztg. 1911, 1023.**

Über die Fabrikation des Ultramarinblaus siehe **Sauvageot, Rev. Prod. Chim. 1921, Bd. 24, S. 141ff.**

Siehe schließlich die Abhandlung von **L. Wunder, Chem.-Ztg. 1918, 1017** und **Farbe und Lack 1913, 263:** Ultramarin, seine Geschichte, Herstellung und Eigenschaften.

In **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1878, 484** findet sich ein Referat über die Arbeiten **A. Lehmanns** über das Verhalten von blauem und grünem Ultramarin gegen Salzsäure, die Bläuung des grünen Farbstoffes durch Schwefelsäureanhydrid und die Umwandlung von blauem Ultramarin in grünes.

Auch auf die älteren **Knapp-** und **Ebellschen** Arbeiten über Ultramarin in **Dingl. Journ. 229, 69** und **178** sei hier verwiesen. In dieser Arbeit sind die Bedingungen der Bildung der Ultramarinmutter aus 100 Kaolin, 100 Soda, 60 Schwefel und 12 Kohle (angegeben von **Gentele**) beschrieben, ferner das Blaubrennen und genaue analytische Angaben über die Bildung der verschiednen Ultramarinzwischenstufen, schließlich werden auch in 10 Punkten die Leitsätze angegeben, die für die damalige Ultramarinherstellung geltend waren.

Trotz seiner völligen Widerstandslosigkeit auch gegen schwächste Säuren ist dieses schwefelhaltige Tonerdesilicat seiner Alkalibeständigkeit wegen der wichtigste blaue Mineralfarbstoff, der heute im Großbetriebe durch Glühen eines Gemenges von Kaolin, Soda, Schwefel, Kohle, Kieselerde und organischen Stoffen hergestellt wird. Zunächst entsteht bei diesem Prozeß das grüne Ultramarin, das dann durch Erhitzen mit Schwefel bei Luftzutritt in den blauen Farbstoff übergeführt wird.

Das Ultramarinblau findet sich in der Natur als Lasurstein, der ursprünglich, durch einen Poch- und Schlämmprozeß aufbereitet, die kostbare Malerfarbe bildete. Seit Beginn des 19. Jahrhunderts wird der Farbkörper künstlich hergestellt, nachdem **Herrmann** im Mauerwerk von Sodaöfen blaue, anscheinend im Schmelzprozeß entstandene Massen beobachtet hatte, die

gleichzeitig von **Kuhlmann** und **Tessaert** aufgefunden worden waren und die in der Folge als Ultramarin erkannt wurden.

Der erste, der Ultramarin fabrizierte, war **Guimet sen.**, dem die Laboratoriumsversuche von **Gmelin** keinesfalls bekannt waren. Übrigens hatte auch **N. v. Fuchs** von der Universität Landshut schon im Jahre 1819, also lange vor **Gmelin**, künstliches Ultramarin in der Hand. **(R. Wagner, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1879, 470.)** **Gmelins** Verdienst ist es jedoch, die ersten wissenschaftlich gegründeten Darstellungsversuche angestellt zu haben.

Die Apparatur zur Herstellung von Ultramarin ist in **D. R. P. 58 779** beschrieben.

Eine besondere Konstruktion von Ultramarinöfen und ein Verfahren zur Herstellung des Ultramarins und ähnlicher Produkte im kontinuierlichen Betrieb unter Ersparung wesentlicher Mengen Schwefel sind in **D. R. P. 149 203** beschrieben.

Ein Ofen zur Herstellung von Ultramarin mit retortenähnlichen Einzelräumen ist in **D. R. P. 228 496** beschrieben.

Über die Fabrikation des Ultramarinblaus, besonders die Ofenkonstruktionen, siehe **J. Luciani**, ferner auch **D. Bourdet** bzw. **L. Royer** und **D. Lance, Rev. Mat. col. 16, 18, 19** und **38.**

Theoretische Abhandlungen über Ultramarin und die Umsetzungen des Ultramarinblaus mit Lösungen ein- bis dreiwertiger Metalle von **L. Wunder** finden sich in **Chem.-Ztg. 37, 1017** und **Z. f. anorg. Chem. 79, 343.** Man erhält aus gewöhnlichem Ultramarinblau beim Erhitzen mit einer Lösung von gelbem Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff ein weißes Leukoultramarin, das mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, wieder in ein Blau rückverwandelbar ist. Dieser blaue Farbcharakter ist bedingt durch das Vorhandensein von mindestens einem Schwefelatom in niedriger Oxydationsstufe und einem anderen, das an Alkalimetall gebunden ist, während Ultramarinrot und -violett keinen an Metall gebundenen Schwefel enthalten.

Nach **Heumann** ist die empirische Formel des Ultramarins $2\,(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2) + Na_2S_2$, während **R. Hoffmann** neben einem kieselsäure- und schwefelreichem Produkt $Si_6Al_4Na_6S_4O_{20}$ drei kieselsäurearme Blausorten mit steigendem Schwefelgehalt annimmt. Aus der Sulfatmischung entsteht in der Hitze zunächst das Ultramarinweiß: $3\,Na_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot 2\,Na_2S$, das mit Luftsauerstoff und Schwefeldioxyd in den grünen Farbstoff: $3\,Na_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot Na_2S_2$ übergeht aus dem weiter unter Natriumverlust (Bildung von Natriumsulfat) das eigentliche Blau: $3\,Na_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot Na_2S$ entsteht.

Nach den Untersuchungen von **J. Hoffmann** liegen jedoch in den Ultramarinen überhaupt keine chemischen Individuen vor, so daß alle Arbeiten über die Konstitution dieser Farben gegenstandslos sind. Nur die auf der Basis $Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ hergestellten kiesel- und schwefelreichen und -armen Ultramarinblausorten sind als sicher gekennzeichnete einheitliche chemische Verbindungen anzusehen, während die schwefelarmen grünen, blauen, roten und violetten Ultramarine Gemische darstellen. **(Z. f. Kolloide 10, 275 bzw. L. Bock, Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 23.)**

712. Ultramarinblau, Herstellungsverfahren.

Über Herstellung von Ultramarinfarben und ähnlich zusammengesetzten Farbkörpern siehe **D. R. P. 221 344.**

Um Ultramarinblau auf nassem Wege herzustellen erhitzt man nach **F. Knapp, Journ. f. prakt. Chem. 31, 154 u. 32, 375** Tonerdesilicat mit kohlensaurem Natrium und Schwefel auf eine bestimmte Temperatur und behandelt das Glühprodukt mit einer Lösung von Natriumschwefelleber.

Bezüglich der Ultramarinbildung auf nassem Wege siehe auch derselbe Verfasser Journ. f. prakt. Chem. 34, 328.

Zur Herstellung des Ultramarins dienen eisenfreier, geglühter Kaolin, gemahlener Quarzsand oder besser noch Kieselgur, calcinierte Soda und raffinierter Stangenschwefel, die man 1. nach dem Soda-Schwefel-, 2. Sulfat-Soda-Schwefel- und 3. nach dem reinen Sulfatverfahren verarbeitet. Das alte kieselsäurearme Sulfatultramarin erhält man über das mit Schwefel weiterzubrennende Grün durch Glühen von Kaolin, Sulfat, Holzkohle oder Pech. Das Sodablau entsteht in einem einzigen Brande mit stark überschüssigem Schwefel und einem Kieselsäurezusatz zum Kaolin; das Produkt ist rotstichiger als das Sulfatblau und alaunfest, so daß es der Papierleimung widersteht und zum Abstumpfen des Gelbtones der Papiermasse dienen kann. Das gemischte Verfahren liefert wieder zuerst ein Grün, jedoch von anderer Zusammensetzung und dunklerem Ton. Man brennt die empirisch zusammengestellten Mischungen in Tiegeln oder Muffeln, mahlt das sortierte Glühprodukt naß, um ihm die löslichen Salze zu entziehen, und bereitet es schließlich je nach der Feinheit der Sorte durch abermaliges Waschen und Schlämmen auf. Aus 100 Tl. Rohmischung erhält man etwa die Hälfte Farbstoff, der in den verschiedensten Schattierungen erzeugt und mit Gips oder Kreide gestellt wird.

Zur Gewinnung von alaunbeständigem und farbkräftigem Ultramarin sollen auf 100 Tl. Ton und zugesetzter Kieselsäure wenigstens 70 Tl. einer 95proz. Soda, 80 Tl. Schwefel und 14 Tl. Harz verwendet werden, während man für reines Sulfatultramarin auf dieselbe Tonmenge 105—130 Tl. Glaubersalz und 25—30 Tl. Kohle oder Pech rechnet. Beim kombinierten Sulfat-

und Sodaverfahren arbeitet man mit einem Gemisch von 100 Tl. Ton, 100 Tl. Soda, 60 Tl. Schwefel und 10—12 Tl. Kohle oder Pech als Sodasatz zusammen mit dem ebengenannten Sulfatsatz, wobei von ersterem um so mehr genommen werden soll, je dunkler die Farbe gewünscht wird. Eine ausführliche Abhandlung über den technischen Teil der Ultramarinfabrikation, besonders die Ausgangsmaterialien und die verwendeten Öfen, von **Jordan** findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 684.**

Dieses sog. künstliche Ultramarin (im Gegensatz zu dem aus dem Lasurstein gewonnenen natürlichen Ultramarin) wird nach **F. P. 391 779** hergestellt durch Erhitzen von 30—40 Tl. Tonerdesilicat, 10—20 Tl. Glaubersalz, 15—25 Tl. Soda, 15—30 Tl. Schwefel und 6—10 Tl. Kohle unter völligem Luftabschluß auf 600—700°. Die nach dem Erkalten grünbraune Masse wird bei Zutritt von Luft auf 700—900° weiter erhitzt, wobei man die Oxydation gegen Schluß durch Zugabe von chlorsaurem Kali verstärkt; ohne Silicatzusatz resultiert nach **F. P. 391 780** kein Blau, wohl aber erhält man eine bessere Ausbeute bei größerer Farbstärke des Produktes, wenn man die üblichen Rohmaterialien zur Herstellung des Ultramarins mit Natriumsulfat, Aluminiumsulfat, Schwefelnatrium oder Schwefelaluminium vermischt.

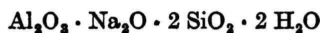
Nach **E. P. 9176/86** soll die Rohmischung der Materialien zur Ultramaringewinnung in Ziegelform gepreßt in den Muffelöfen erhitzt werden.

Zur Herstellung von Ultramarin verwendet man nach **D. R. P. 156 335** eine kieselsäurehaltige von fremden Bestandteilen freie Kohle, die man z. B. durch Verkohlung von Schachtelhalmen oder Reishülsen herstellt. Sie enthält 70% Kieselsäure neben 20% organischer Substanz, 3% Wasser und kleinen Mengen von Tonerde, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure. Ein gutes Blau entsteht aus 18 Tl. dieser Kohle, 77 Tl. Kaolin, 78 Tl. Schwefel, 60 Tl. calcinierter Soda, 11 Tl. gewöhnlicher Kohle und 3 Tl. Schwefelnatrium. Die sonst als Kieselsäurematerial verwendete Kieselgur enthält häufig schädliche Verunreinigungen, und die Anwendung reinen Quarzes hat den Nachteil der kostspieligen Mahlarbeit, während die Pflanzenkohle von Schachtelhalmen, Rotang und Reishülsen diese Nachteile nicht besitzt und das Verfahren außerdem verbilligt.

Zur Ultramarinherstellung erhitzt man die üblichen Ausgangsmaterialien zuerst drei Stunden unter Luftabschluß auf 650—700°, steigert die Temperatur dann auf 850—900° und oxydiert gleichzeitig in dieser zweiten Phase der Operation durch einfache Lüftung der energisch gerührten Masse etwa eine Stunde vor. Schließlich wird im dritten Abschnitt unter Beibehaltung der Temperatur Salpeter, Natriumchlorat, eine sauerstoffreiche Manganverbindung oder ein anderes Oxydationsmittel in die Schmelze eingerührt, das während der Operation in wasserlösliche, also durch Waschen entfernbare Verbindungen übergeht. Man erhält in diesem Dreiphasenprozeß in kürzerer Zeit als bei dem Brennverfahren in zwei Abschnitten gleich gute Endprodukte in beliebiger Farbenabstufung. **(D. R. P. 206 466.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von künstlichem Ultramarin unter Vermeidung der Bildung von grauen Farbkörpern bei gleichzeitiger Erzielung schneller Oxydation sind in **D. R. P. 215 708** beschrieben.

Zur Herstellung von Ultramarinfarben durch Kochen in wässeriger Lösung, evtl. unter Druck, oder durch den Schmelz- oder Glühprozeß erhitzt man Zeolithe von der allgemeinen Zusammensetzung



$$Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$$

mit Sulfiden oder Schwefelverbindungen anorganischer oder organischer Basen und erhält so durch Ersatz des Zeolithkrystallwassers durch ein Sulfid Ultramarine, die dem Schema



$$3\,(Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2\,SiO_2) \cdot Na_2S$$

entsprechen. In den künstlich herstellbaren Zeolithen kann man die Tonerde durch andere Metall- oder Metalloidoxyde, das Natrium durch andere Alkalien, Erdalkalien, Schwer- und Leichtmetalloxyde und schließlich die Kieselsäure durch Bleisuperoxyd und andere Dioxyde ersetzen. **(D. R. P. 221 344.)**

Zur gleichmäßigen Verteilung des Luftsauerstoffes und der Wirkung der Ofenhitze bei der Ultramarinfabrikation erzeugt man die Kammerwände des Ofens aus porösen Steinen, die man in bekannter Weise dadurch herstellt, daß die Ton-Holzspanmischung geglüht wird, wodurch die Holzteilchen herausbrennen und an ihrer Stelle Poren in dem feuerfesten Material entstehen **[671]**. Diese Anordnung wird weiter durch Hohlräume unterstützt, die eine schnelle Abkühlung des Ofens ermöglichen. **(D. R. P. 235 437.)**

Bei der Herstellung von Ultramarin verarbeitet man den durch Extraktion oder Destillation gebrauchter Gasreinigungsmasse gewonnenen teerhaltigen Schwefel, der nicht nur billiger ist als der sublimierte, sondern auch schon die Reduktionsstoffe enthält, die man den zu brennenden Ultramarinmischungen in Form von Teer oder Pech zusetzen müßte. **(D. R. P. 293 310.)**

Zur Darstellung von Ultramarin verarbeitet man ein Gemisch von Kaolin, Schwefelnatrium und Öl, Erdöl, Sprit, Harz, Asphalt oder anderen organischen Stoffen, die den Zweck haben, das Schwefelnatrium während des Vermahlens, Abfüllens und Vorwärmens vor der Luftoxydation zu schützen. Man erhält so unter Ersparnis allen überflüssigen Schwefels reines, farbkräftiges Blau bzw. schönes Grün mit smaragdfarbener Tönung. Nach dem weiteren Patent setzt man den Rohstoffen noch geringe Mengen Borsäure (Borate) oder Phosphorsäure (Phosphate) zu, die bei der Ultramarinbildung katalytisch wirken und nicht etwa zum Borultramarin führen, das weder

Kieselsäure noch Aluminium und höchstens 1,2% Schwefel enthält und ein schmelzbares Boratglas von hohem Borsäuregehalt darstellt. (S. dag. u.) **(D. R. P. 297 781 und 297 782.)**

Nach **A. P. 1 400 431** erhitzt man zur Herstellung von Ultramarin ein Gemenge von Ton, Schwefel und Schwefelnatrium.

Zur Herstellung von grünem oder blauem Ultramarin verarbeitet man das übliche Gemenge von z. B. 150 Tl. Kaolin, 21 Tl. Harz und 200 Tl. Schwefel statt mit Glaubersalz mit 115 Tl. Natriumsulfit. Man erhitzt 6—12 Stunden auf 850° und läßt dann 5—20 Tage abkühlen. **(E. P. 152 916/1920.)**

713. Andere Ultramarinsorten.

Um grünes Ultramarin zu bilden, muß man die Mischung nach **J. Wunder, Chem.-Ztg. 1906 61** vor Luftzutritt schützen und die Erhitzung so langsam steigern, daß die Kohlensäure der Soda und das bei ihrer Reduktion zu Natriumsulfid entstehende Kohlenoxyd Zeit haben, sich zu verflüchtigen ehe Kieselsäure und Tonerde mit dem Natriumsulfid reagieren können. Das Kaolin soll 2% Wasser enthalten.

Nach **D. R. P. 228** erhält man den violetten Farbstoff durch etwa 7stündiges Erhitzen des Ultramarinblaus in Eisenkästen auf 230° bei Gegenwart von Chlor und Wasserdampf oder Salzsäure und Luft. Mit Schwefelsäureanhydrid erfolgt die Umwandlung schon bei 150°. Nach einem anderen Verfahren (siehe das ausführliche Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1890, 554)** kann man Ultramarinblau oder -grün auch durch 14tägiges Erhitzen mit Salmiak und Ammoniumnitrat in den violetten Farbstoff überführen. Die Salpeterbeigabe beschleunigt die Violettbildung, doch ist der Farbstoff insofern unbeständig als er durch längere Einwirkung von nassem gelöschten Kalk zerstört wird. Das Erhitzen erfolgt zweckmäßig in porösen Tiegeln, die man in die oberen Räume der Ultramarinöfen einstellt. Schließlich kann man zur Gewinnung des violetten Farbstoffes auch den 180° heißen, blauen oder grünen Farbstoff der Einwirkung einer Säure und eines Oxydationsmittels bei Gegenwart von Wasser aussetzen. In jedem Falle muß man das Reaktionsprodukt durch Nachbehandlung mit alkalischen Laugen von den sauren Nebenbestandteilen befreien, um den violetten Farbstoff zu isolieren.

Nach **E. P. 3737/78** behandelt man blaues, grünes oder weißes Ultramarin zur Herstellung der violetten Modifikation, ebenfalls mit Säuren oder mit Stoffen, die bei höherer Temperatur Säure abgeben. Erhitzt man das Violett weiter im Wasserstoffstrom auf 280—290°, so geht es in ein schönes Lichtblau über. Behandelt man Ultramarinviolett mit verschiedenen Säuren (auch Borsäure) bei niederen Temperaturen (etwa 128—132°), so erhält man das Ultramarinrot.

Nach **D. R. P. Nr. 1** behandelt man Ultramarinviolett zur Überführung in den roten Farbstoff bei 130—150° mit den Dämpfen starker Salpetersäure. Stark konzentrierte Säure gibt einen hellrosa Farbstoff, verdünnte Salpetersäure, also die Gegenwart von Wasserdämpfen führt zu dunkelrotem Ultramarin.

Die näheren Angaben zur Herstellung dieses Ultramarinrot aus dem violetten Farbstoff mittels Salzsäure finden sich in **D. R. P. 8327**. Vgl. **P. G. Silber, Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 1845.**

Über rotes und gelbes Ultramarin siehe auch **W. Büchner, Dingl. Journ. 231, 466.** Das gelbe Ultramarin erhält man aus dem roten durch Erhitzen auf 360°.

Nach **J. Hoffmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1089** erhält man ein tiefblaues Borultramarin durch Verschmelzen von 3,6 g Borax, 1,5 g Borsäure und 0,9 g Natriumsulfid. Vgl. **Jahrg. 1907, 568.**

Diese Borultramarine, die aus den Kieselsäure-Aluminiumultramarinen durch Ersatz der Kieselsäure durch Borsäureanhydrid entstehen, zeigen den Kieselsäureultramarinen völlig analoge Eigenschaften und sind ebenfalls als kolloidale Schwefellösungen in Borsäureanhydrid bzw. Tonerde und Kieselsäure aufzufassen. (S. dag. o.) Ähnliche Produkte erhält man durch Ersatz des Schwefels gegen Selen und Tellur. **(J. Hoffmann, Chem. Ind. 34, 699.)**

Das Silberultramarin entsteht nach den Angaben von **Unger, Dingl. Journ. 212, 232** beim Digerieren von Ultramarinblau (nach **K. Heumann, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 88 und 991,** auch von grünem Ultramarin) mit Silbernitrat.

Erhitzt man nach **K. Heumann, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 783** das Silberultramarin mit gepulvertem Kaliumchlorid im Porzellantiegel, laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus und entfernt das abgeschiedene Chlorsilber, so hinterbleibt das Kaliumultramarin als prächtiges lasurblaues Pulver.

Die Selen-, Tellur-, Kalium-, Lithium-, Calcium-, Barium-, Blei-, Zinkultramarine und solche Verbindungen mit organischen Resten haben keine technische Bedeutung erlangt.

714. Titan-, Uran-, Wolfram-, Molybdän-, Cadmium-, Thallium-, Arsenfarben.

Das schöne, als Ersatz für Kupferfarben dienende Titangrün erhält man nach **Elsner, Dingl. Journ. 105, 180** durch Fällen einer Titansäurelösung mit Blutlaugensalz.

Zur Herstellung einer gelben Körperfarbe verrührt man fein gemahlenes Titaneisenerz (Ilmenit) mit derselben Menge 60grädiger Schwefelsäure, erhitzt die graue, poröse, feste Masse indirekt auf 900° und gewinnt aus dem nun schwefelsäurefreien, gelben Produkt das Titangelb durch Zerkleinerung und Windsichtung. **(D. R. P. 260 906.)**

Zur Herstellung feinst verteilter Titanoxydpigmente rührt man den betreffenden Pigmentträger in eine Lösung von Titansulfat ein bzw. erzeugt ihn in dieser Lösung, erhitzt das Gemisch auf 90—95° und elektrolysiert es mit Bleielektroden mit einer Spannung von 5—10 Volt und einer Dichte von 30 Amp. pro qdm. Nach dem Absaugen und Auswaschen des ausgefallenen Gemenges zur Entfernung von Träger und basischem Titansulfat calciniert man die Masse bei 700—800° und erhält sie so frei von Verunreinigungen. **(A. P. 1 223 357.)**

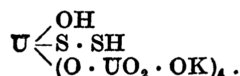
Zur Erzeugung von Titanpigmenten von großer Deckkraft erhitzt man amorphes Titandioxyd oder Titanoxydhydrat allein oder im Gemenge mit Erdalkalisulfat solange auf hohe Temperatur, bis innerhalb der Teilchen unter Erhaltung ihrer äußeren Form Krystallisation stattgefunden hat. Man erhält so weiße bis hellgelbe Pigmente, die mit Öl oder einem anderen Bindemittel verrieben sehr beständig, namentlich gegen die Einwirkung des Lichtes, bleiben und ein Lichtbrechungsvermögen besitzen, das jenes des natürlichen Rutils nahezu erreicht. Als Katalysatoren dienen während des beliebig regelbaren Erhitzungsprozesses Zinkchlorid oder Ammoniumfluorid, die sich während des Erhitzens verflüchtigen. **(D. R. P. 312 090.)**

Die Gewinnung des Urangelbs aus der Pechblende ist beschrieben von **F. Friese, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1854, Nr. 5 u. 6.** Vgl. **Dingl. Journ. 155, 305.**

Über die Gewinnung des Urangelbs aus dem Uranpecherz siehe **Vogelsang, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1663, 371,** woselbst sich auch andere Literaturangaben befinden.

Über Herstellung des Urangelbs durch Bestreuen des heißen, gerösteten Erzes mit 1,5% calcinierter Soda und 2% Natronsalpeter, Auswaschen des Produktes, Extraktion des Mahlgutes mit Schwefelsäure und Salpetersäure und Fällung der Lauge mit überschüssiger Sodalösung siehe **E. Vysocky, Dingl. Journ. 181, 448.**

Zur Herstellung des Uranrotes versetzt man eine Uranylnitratlösung bis zur beginnenden Fällung mit Alkalilauge und leitet in die noch saure Flüssigkeit bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein. Der erhaltene orangegelbe Niederschlag liefert beim Übergießen mit Alkali das Uranrot, das Kaliumsalz der Verbindung von der mutmaßlichen Konstitution



$$U \begin{cases} OH \\ S \cdot SH \\ (O \cdot UO_2 \cdot OK)_4 \end{cases} .$$

Als Malerfarbe käme evtl. nur das Bariumsalz in Betracht, das, im Gegensatz zu den Alkalisalzen, gegen Kohlensäure, Wasser und Schwefelwasserstoff beständig ist. **(V. Kohlenschütter, Liebigs Ann. 314, 311.)**

Nach **Tessié du Motay, Dingl. Journ. 195, 376** löst man zur Herstellung einer blauen Wolframfarbe 10 Tl. wolframsaures Natron, 8 Tl. Zinnchlorür, 5 Tl. Ferrocyankalium und 1 Tl. Eisenchlorür in der nötigen Wassermenge, filtriert den entstandenen Niederschlag und setzt ihn mehrere Tage hindurch der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes aus. Wenn man außerdem die ausgebreitete Masse während dieser Zeit noch einige Male wäscht, so wird sie schließlich rein blau und gibt einen sehr lichtechten, dem Berlinerblau ähnlichen Farbstoff.

Sacc stellte nach **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1869, 305** folgende Wolframfarben her: Hellgrün aus wolframsaurem Nickeloxydul, Dunkelgrün aus dem Chromoxydsalz, Indigoblau aus dem Zinnoxydulsalz, Chamois aus dem Eisenoxydsalz und Violett aus dem wolframsauren Kobaltoxydul. Der violette Farbstoff geht durch Glühen in einen blauen Farbstoff über, wolframsaurer Baryt ist weiß, die Wolframsäure selbst hellgelb mit orangefarbigem Ton. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 1.)**

Ein anorganischer Farbstoff, der Wolle und Seide direkt, Baumwolle nach dem Beizen mit Aluminium- oder Ferriacetat schön indigoblau färbt, wird nach **D. R. P. 69 410** durch 4—5stündiges Schmelzen von 100 Tl. molybdänsaurem Ammoniak und 250 Tl. Phosphorsäure unter Zusatz geringer Mengen eines Reduktionsmittels hergestellt. Die farblose Schmelze gibt mit Wasser eine tief indigoblaue, gummöse Flüssigkeit, aus der sich der dunkelgrüne Farbstoff leicht in fester Form abscheiden läßt.

Zur Herstellung grüner bis blauer Molybdänfarben, die früher in der Textilindustrie gebraucht wurden, heute ihrer hervorragenden Deckkraft wegen in der Anstrichtechnik Verwendung finden, erwärmt man Ammoniummolybdat mit der 10—20fachen Menge Melasse oder Schlempe und fällt mit Schwefelsäure. Bei eben schwach saurer Reaktion fallen die grünen, mit stark überschüssiger Schwefelsäure die blauen Farbstoffe aus. **(D. R. P. 167 122.)** Dieser aus Melasse gewonnene blaue molybdänhaltige Farbstoff ist nach Untersuchung von **F. Schubert** nichts anderes als unreines Molybdänoxyd. **(Österr. Z. f. Zuckerind. 1906, 274.)**

Das der Phosphormolybdänsäure der Zusammensetzung nach entsprechende unlösliche Molybdänblau von der Formel



$$Mo_2O_5 + 24\,MoO_2 + 24\,H_2O \text{ gibt geglüht } M_3O_8\,,$$

entsteht bei Behandlung der wässerigen Ammoniummolybdänylchloridlösung mit Luft; eine lösliche Modifikation, die aus der wässerigen Lösung durch Salmiak fällbar ist, bildet sich ebenso, jedoch in kürzerer Zeit, und entspricht der Formel



$$Mo_2O_5 + 18\,MoO_2 + 21\,H_2O\,.$$

(P. Klason, Ber. 34, 155.)

Über Herstellung von Erdfarben aus seltenen Erden, z. B. aus Monazitsand, siehe **D. R. P. 117 665.**

Zur Herstellung von Cadmiumgelb elektrolysiert man eine 10proz. Natriumhyposulfitlösung mit einer Anode aus metallischem Cadmium und Kohlekathoden, an denen Wasserstoff frei wird, während der Schwefel mit dem Metall der Anode in Verbindung tretend, das unlösliche, reine Cadmiumsulfid bildet. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen ist das Produkt direkt als Farbstoff verwendbar. Es zeigt die beste Farbe, wenn die Elektrolyse bei 75° ausgeführt und dem Elektrolyten zur Erhöhung der Leitfähigkeit ein Zusatz von 5% Kochsalz gegeben wurde. In ähnlicher Weise lassen sich auch andere Schwefelmetalle herstellen. **(D. R. P. 100 876.)** Über die Anwendung von Wechselströmen bei der elektrolytischen Herstellung des Cadmiumgelbs siehe **D. R. P. 105 007.**

Zur Herstellung einer Cadmiumfarbe behandelt man metallisches Kupfer und Cadmium enthaltende Zinkstaubniederschläge bis zur Lösung des Zinks mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt dann, um auch das Cadmium in sein Sulfat überzuführen, fällt aus der Sulfatlösung mit Bariumsulfid die Sulfide der beiden Metalle aus und verarbeitet diese zur Farbe. **(A. P. 1 399 506.)**

Reine Cadmiumfarben werden nach **G. Buchner, Chem.-Ztg. 1887, 1108** am besten erhalten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmiumsalzlösungen. Sie eignen sich in den verschiedenen Nuancen, in denen man sie je nach der Fällungsart erhält, in gut ausgewaschenem Zustande ihrer Lichtechtheit wegen als hervorragende Malerfarben. Über die Anforderungen, die man an die Cadmiumfarben in dieser Hinsicht stellen muß, siehe die Originalarbeit; vgl. ferner **G. Buchner, Chem.-Ztg. 1891, 329.**

Über Cadmiumgelb, -orange und -rot siehe auch **A. Eibner, Farbenztg. 1908, 1511** u. **1549** und **Jahrg. 17, 2272 ff.**

Zur Herstellung der Thalliumfarben fällt man Thalliumsalze mit Kaliummono- oder -dichromat. Die so gewonnenen Farbkörper können durch Behandlung mit kochender, im Verhältnis 1 : 1 verdünnter Salpetersäure usw. in andere Farbstoffe, z. B. Orange in Rot verwandelt werden. Besonders verwendbar für Zwecke der Malerei sind die beiden Nuancen tiefgelb und orangegelb, dagegen kommen die anderen Farben, teils wegen ihrer krystallinischen Beschaffenheit (Rot), teils wegen ihrer mangelnden Widerstandsfähigkeit gegen Licht und schwefelwasserstoffhaltige Luft kaum in Betracht. **(W. Salter, Chem. Ind. 1878, 123.)**

Kalk-Arsenfarben erhält man aus rotem Schwefelarsen, das etwa 37% Schwefel enthält und möglichst weit und heiß zu löschendem Kalk. Bei der feuchten Verarbeitung werden von jenem Schwefelgehalt 86,5% zur Bildung von Calciumsulfhydrat abgegeben. **(R. Faraday Innes,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 45—46.)**

715. Bleifarben.

Deutschl. Bleimennige 1/2 1914 E.: 6850; A.: 46 510 dz.

Die Mennige (Minium), ein schon den Alten bekannter Farbstoff, der 1687 bereits in Deutschland fabriksmäßig durch Erhitzen von Blei bzw. Bleioxyd im Luftstrom erzeugt wurde, ist das Bleisalz der Orthobleisäure Pb_3O_4 oder $Pb\langle{}^{O}_{O}\rangle Pb\langle{}^{O}_{O}\rangle Pb$, das jedoch in Form des technischen Produktes meist wesentlich weniger Bleisuperoxyd (26%) enthält als der Formel entspricht (35%), da die zur Bildung der Farbe nötigen engen Temperaturgrenzen in der Technik nicht so genau innegehalten werden können. Nach Ansicht von **A. P. West** besteht die Mennige aus einem je nach der Herstellungsart verschiedenen Gemisch von Pb_3O_4, Pb_4O_5 und PbO. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 129.)**

Die günstigste Temperatur liegt, wenn man vom Bleiweiß ausgeht, zwischen 425 und 430°, für Bleiglätte bei 450—470°, bei metallischem Blei: 450°; darüber beginnt die Sauerstoffabgabe und es findet Zerlegung in 3 PbO + O statt. Die beiden Handelsprodukte: rote oder Krystallmennige und Orangemennige (Pariserrot, Saturnrot oder Sandix) unterscheiden sich durch die Bildungstemperatur und das Ausgangsmaterial in dem Sinne, als man aus Bleiweiß bei niederen Wärmegraden das lockere Pariserrot von der Dichte 8,32, aus Bleiglätte das Krystallprodukt (Dichte 9,16) erhält.

Geht man vom geschmolzenen Blei aus, so entsteht zunächst grünlichgelbe Bleiglätte, die nach dem Mahlen von den beigemischten metallischen Bleiteilchen befreit, bei 450° oxydiert wird. Über die Reduktion aller Mennigesorten zu Bleiglätte bei 525—530° siehe **O. W. Brown** und **A. R. Neß,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 592.**

Unter den dem technischen Blei beigemengten Metallen oder deren Oxyden üben bei der Mennigebereitung größere Silberoxydmengen eine beschleunigende Wirkung auf die Reaktion aus, während geringere Mengen, ebenso wie Eisen und Kupfer, sich indifferent verhalten, Zinkoxyd und Antimonoxyd die Mennigebildung verzögern und Wismutoxyd nur eine Braunfärbung des Präparates hervorruft. In **Chem.-Ztg. 39, 858** bespricht **J. Milbauer** weiter den Einfluß geringer Alkalibeimengungen bei der Herstellung von Nitritglätte, bringt verschiedene Vorschläge zur technischen Mennigegewinnung und erläutert die Methode zur Erzeugung eines 100 proz. Präparates.

Um bei der Mennigegewinnung das Calcinieren und Schlämmen zu umgehen, zerstäubt man den dünnen schmelzflüssigen Bleistrahl mittels eines aus Wasserdampf, Kohlensäure und Essig-

säure bestehenden, einer Düse entströmenden Dampfes unter gleichzeitiger Oxydation und führt das erzeugte Produkt sofort dem mechanischen Brennofen zu. (**D. R. P. 291 564.**)

Zur Herstellung von Minium vollzieht man die oxydative Röstung von Bleioxyd oder Bleicarbonat nicht wie bisher in langsam verlaufendem Oxydationsprozeß dünner Bleioxydschichten, sondern mit reinem Sauerstoff oder Luft unter erhöhtem Druck, wodurch die Reaktion wesentlich beschleunigt wird. (**D. R. P. 247 371.**)

Über Herstellung von Mennige aus salpetrigsaurem Bleioxyd siehe **Pichon, Jahr.-Ber. f. chem. Tchn. 1870, 247.**

Zur Herstellung von Mennige erhitzt man nach **A. P. 481 026** Bleioxyd mit Bleinitrat.

Das Hauptverwendungsgebiet der Mennige bleibt auf die Rostschutzfarben konzentriert, in denen sie zwar selbst nicht rostschützend, sondern als Bestandteil der gebildeten Bleiseife wirkt, die wasserundurchlässige Überzüge erzeugt [147]. Für Wasserfarben ist die Mennige unverwendbar, da sie durch den Luftsauerstoff ebenso wie durch Schwefelwasserstoff den Farbton verändert.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein in Wasser angerührtes Gemenge von Chlorblei und Bleioxyd mit etwas Salpetersäure, Alaun und Kaliumbichromat erhält man künstliche Ockerfarben vom hellsten Gelb bis zu Umbratönen. (**D. R. P. 25 143.**)

716. Antimonfarben.

Zur Herstellung von Antimonzinnober erhitzt man nach **Böttger, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 154,** 1 Tl. Chlorantimonlösung vom spez. Gew. 1,35 mit einer Lösung von $1^1/_2$ Tl. unterschwefligsaurem Natron in 3 Tl. Wasser langsam so lange, als Niederschlagsbildung erfolgt. Die erhaltene prachtvoll karmoisinrote Schwefelantimonverbindung wird filtriert und zuerst mit verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Dieser Antimonzinnober verwandelt sich beim Kochen mit Sodalösung in einen anderen roten Farbstoff, während Lösungen organischer Säuren ihn auch beim Kochen nicht verändern. Seine alkalische Lösung kann zur Färbung bzw. Schwärzung kupferner Gegenstände verwendet werden. [242]. Literatur in **Dingl. Journ. 236, 336.**

Die Herstellung des Antimonzinnobers mit Verwendung von unterschwefligsaurem Kalk nach einem Verfahren von **E. Kopp** ist ausführlich beschrieben in **Dingl. Journ. 154, 296.**

Der Antimonzinnober ist im feuchten Zustand glänzend rot, durch Trocknen wird die Farbe stumpfer. **Pettenkofer,** der das Präparat durch Kochen von Antimonchlorür oder Brechweinstein mit unterschwefligsaurem Natron und etwas Salzsäure erhielt, fand diese Farbe brauchbar für Ölmalerei, ebenso als Leim- und Wasserfarbe; für die Freskomalerei ist das Präparat nicht anwendbar, weil es durch Kalk zersetzt wird. Auch **B. Unger** hat schon **1846** über Antimonzinnober berichtet.

Nach **E. P. 14 355/12** erhält man Antimonzinnober in guter Ausbeute durch Behandlung von Antimonlösungen mit Thiosulfaten bei Gegenwart von Soda, Alkalien oder alkalischen Erden als säurebindendes Mittel. (Siehe oben das Koppsche Verfahren.)

Zur Herstellung einer von **Lampadius** aufgefundenen roten Antimonfarbe werden 2 Tl. gepulverter Schwerspat, 1 Tl. graues Schwefelantimon (Antimon. crud. pulv.), 1 Tl. Holzkohle in einem Ton- oder Graphittiegel einige Stunden lang bedeckt geglüht; der Tiegel darf vor dem gänzlichen Erkalten der Masse nicht geöffnet werden, weil sich sonst die geglühte Masse leicht entzündet. Die geglühte Masse wird ausgelaugt, die Lauge mit $^1/_2$ Tl. Schwefelblumen gekocht; die klar abgegossene Schwefelsalzlauge wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ein orangefarbiger Niederschlag ausscheidet, der den gewünschten Farbkörper darstellt; derselbe wird ausgelaugt und getrocknet. Er ist vorzugsweise als Wasserfarbe zum Anstreichen der Wände und zum Lackieren des Holzes anzuwenden; auch als Ölfarbe ist der Fremdkörper brauchbar, hat jedoch weniger Deckkraft als Blei- oder Zinkweiß. (**Dingl. Journ. 148, 448.**)

Zur Herstellung von Goldschwefel löst man nach **D. R. P. 94 124** 60 kg grob gepulvertes Antimon in einer Mischung von 310 kg 21 gräd. Salzsäure und 70,5 kg 44 gräd. Salpetersäure unter Erwärmen, läßt diese Lösung in 10 hl Wasser einlaufen und trägt schnell eine Lösung von 400 kg Schlippeschem Salz in der 10fachen Menge Wasser ein; dann verschließt man das Druckfaß, rührt bis der Schwefelwasserstoff verschwunden ist, setzt noch etwa 5 kg Schlippesches Salz zu, bis der anfangs auftretende Schwefelwasserstoff nicht mehr absorbiert wird, filtriert, wäscht und trocknet den ausgeschiedenen Goldschwefel in bekannter Weise. (Schlippesches Salz ist Natriumthioantimoniat $SbS_4Na_3 + 9\,H_2O$.) Das Verfahren verläuft nach folgenden Reaktionen:



$$5\,Na_3SbO_4 + 3\,SbCl_5 = 4\,Sb_2S_5 + 15\,NaCl;$$



$$10\,Na_3SbS_4 + 30\,HCl + 3\,Sb_2O_5 = 8\,Sb_2S_5 + 30\,NaCl + 15\,H_2O;$$



$$5\,Na_3SbS_4 + 3\,NaSbO_3 + 9\,H_2SO_4 = 4\,Sb_2S_5 + 9\,Na_2SO_4 + 9\,H_2O\,.$$

Zur Herstellung eines schokoladebraunen Antimonoxysulfides, das eine wertvolle Farbe darstellt, erhitzt man ein Gemenge von 400 Tl. Antimonerz mit 80 Tl. Koks und 70 Tl. kohlensaurem Kalk unter evtl. Beigabe von Eisenschlacke im Gebläseofen, bringt dann die Temperatur an der Sohle des Ofens auf etwa 1200°, am Auslaßpunkt auf etwa 200° und läßt die Reak-

tion bei etwa 600° sich vollziehen. Die weiße Farbe der abgehenden Dämpfe deuten auf Luftüberschuß, die schwarze Farbe auf Luftmangel, sind die Dämpfe, wie gewünscht, braun gefärbt, so werden sie kondensiert, worauf man das Pulver zur Entfernung der freien Säure wäscht und es schließlich trocknet. **(D. R. P. 160 110.)**

Billige, braune Mineralfarben erhält man nach **D. R. P. 172 410** durch Fällung der Lösungen von schwefelantimonsauren und schwefelarsensauren Alkalien oder Erdalkalien durch die bei der Röstung von Antimonmineralien entstehenden Gase.

Das durch Glühen von Antimonoxyd und Bleioxyd erhaltene, durch Zusatz von Zinnoxyd heller werdende Neapelgelb ist nach **D. Mal.-Ztg. [Mappe] 31, 373** eine haltbare, gegen Schwefelwasserstoffgas beständige Farbe, die jedoch durch metallisches Eisen und Zink schmutzig gefärbt wird und daher mit Metallen weder auf der Mühle noch beim Anreiben in Berührung kommen darf. Es eignet sich seines hohen Preises wegen nur für Malzwecke, während für den Anstrich ausschließlich das billigere und intensivere Chromgelb in Betracht kommt.

Zur Herstellung einer gelben Mineralfarbe (einer Art Neapelgelb) werden 8 Gewichtsteile Antimonoxyd oder aus dem letzteren dargestellte antimonige Säure mit 3 Tl. Mennige (Bleiglätte) und 1 Tl. Zinkoxyd in Muffeln bei Rotglut calciniert, bis die gewünschte gelbe Farbe wahrzunehmen ist; als feines Pulver dient die Farbe, mit Leinöl oder Firnis abgerieben, als Anstrichfarbe. Dem Gemisch können noch 4 Tl. Kochsalz hinzugesetzt werden, es muß jedoch das Röstprodukt in diesem Falle vor seiner Verwendung als Malerfarbe mit Wasser ausgelaugt werden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 151.)**

717. Quecksilberfarben.

Deutschl. Zinnober ½ 1914 E.: 43; A.: 621 dz.

Die ursprüngliche Methode der Zinnoberdarstellung durch Sublimation des Gemenges von 7,8 Tl. Schwefel und 17 Tl. Quecksilber bzw. die ursprüngliche Aufbereitungsart des Naturproduktes durch Mahlen bis zur kolloidalen Feinheit (China) sind aufgegeben, der Farbstoff wird ausschließlich auf nassem Wege erzeugt. Die Grundlage dieser Methoden bildet die erste Angabe von **G. Schulz**, der 1687 Quecksilbermetall durch Schütteln mit Schwefelammoniumlösung in Zinnober verwandelte.

Der Farbton des Zinnobers wird, besonders wenn er, um größere Deckkraft zu erlangen, mit etwas Bleiweiß verrieben wurde, durch die Bildung von Schwefelblei schnell schmutzigbraun. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man den Zinnober mit $^1/_8$ seines Gewichts Schwefelblüte verreibt und in bekannter Weise weiter verarbeitet. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 413.)**

Hausmann stellte durch Eingießen einer Sublimatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak zunächst Mercuriammoniumchlorid dar, löste den Niederschlag in überschüssiger konzentrierter Natriumhyposulfitlösung, und erwärmte diese Lösung in einer Schale auf 70—80° bis zur Beendigung der Zinnoberausscheidung. **(Ber. 1874, 1747.)**

Raab erhitzte sublimiertes Quecksilberchlorür mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron zum Kochen, wobei sich schwarzes Schwefelquecksilber bildet, dampfte den erhaltenen Niederschlag mit konzentrierter Schwefelleberlösung zur Trockne und wusch das gebildete rote Produkt bis zur gänzlichen Entfernung löslicher Stoffe mit reinem Wasser aus. **(Polyt. Notizbl. 1875, Nr. 5.)**

Über Herstellung von Zinnober auf nassem Wege durch Schütteln von 10 Tl. Quecksilber, 2 Tl. Schwefel und 4,5 Tl. Schwefelkaliumlösung siehe auch **Firmenich, Dingl. Journ. 161, 370.** Die Mischung wird unter öfterem Umschütteln 2—3 Tage lang in Räumen hingestellt, die eine Temperatur von 40—50° haben, wobei die eigentliche zinnoberrote Farbe sich erst entwickelt; zu bemerken ist, daß je niedriger die Temperatur während der Zeitdauer des Schüttelns war, die Farbe des Zinnobers eine um so hellere wird. Das Produkt wird zuerst mit Wasser, dann mit Kalilauge behandelt, zuletzt vollständig ausgewaschen und getrocknet. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 302.)**

Um Zinnober auf nassem Wege herzustellen fällt man nach **F. Factor, Pharm. Post 29, 322** eine Sublimatlösung mit Kalkwasser und trägt den Niederschlag so lange in eine Natriumthiosulfatlösung ein, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat, dann erwärmt man vorsichtig auf etwa 75°. Das Schwefelquecksilber scheidet sich als feurigrotes Pulver aus.

Am besten gelingt die Darstellung von Zinnober auf nassem Wege, wenn man die Lösung von Quecksilberchlorid in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1:4 Äquiv. gew.) tropfen läßt, die mit 4 Äquiv. gew. Zinkvitriol versetzt ist und hierauf die ganze Mischung 60 Stunden lang auf 45—50° erwärmt. **(Fleck, Journ. f. prakt. Chem. 99, 247.)**

Nach einer Angabe von **Barff** verreibt man Quecksilber mit 20% Schwefel zu einem grauen Pulver und digeriert dieses mit einer Lösung von 133 Tl. Ätzkali in 150 Tl. Wasser bei 45° bis die Farbe des Sulfides leuchtend rot geworden ist. Über 50° wird der Zinnober braun. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 365.)**

Auch das schwarze Schwefelquecksilber kann man unter einem Druck von einigen 100 Atm. in Zinnober überführen, ferner findet man bei seiner Sublimation in den kondensierten Dämpfen große Mengen von Zinnober. Mischt man jedoch diesen Dämpfen ein indifferentes Gas bei, so kondensieren sie sich in Form eines feinen, amorphen, schwarzen Pulvers, das mikroskopische, schwarze, undurchsichtige Krystalle einschließt und mit gelbem Schwefelammonium ebenso

wie das auf dem Niederschlagswege erhaltene schwarze Sulfid, jedoch langsamer in die rote Form übergeht. Andererseits wird das rote Sulfid bei 410° schwarz und behält auch bei jeder Behandlungsweise diese Farbe, ohne das rote Sulfid zurückzubilden; unterhalb dieser Temperatur, z. B. bei 320° gibt es abgekühlt rotes Sulfid zurück. (**W. Spring, Z. f. anorg. Chem. 1894, 371.**)

Zur Herstellung von lichtechtem, hellem und dunklem Zinnober auf nassem Wege schüttelt man 100 g Quecksilber nach **D. R. P. 263 472** mit 24 g Schwefelblumen und 30 Tl. einer frisch bereiteten wässerigen Schwefelleberlösung 1 : 1 bis Rotfärbung eintritt, erhitzt dann auf dem Wasserbade und schüttelt wieder, bis eine Probe des ausgewaschenen Zinnobers sich beim Reiben nicht mehr schwarz färbt, und bis seine Lösung in Kaliummonosulfidlösung keine grauen Schleier (Quecksilber) mehr ausscheidet. Nach 2—3 Tagen entschwefelt man den Zinnober durch Digerieren mit frischer Schwefelleberlösung, wäscht ihn schließlich erschöpfend aus und trocknet bei 100°. Im Patent findet sich außerdem die Beschreibung des Verfahrens zur Zinnoberherstellung aus weißem oder schwarzem Präzipitat.

Zur direkten Darstellung von hellen und dunklen, lichtechten Zinnobern laugt man die fein gepulverten Erze bei höchstens 100° unter häufigem Schütteln mit einer Lösung von Einfachschwefelkalium aus und zerlegt die erhaltene Lösung des Schwefelquecksilber-Kaliumsulfid-Doppelsalzes mit der berechneten Menge Schwefelblumen, angeteigt in mit Schwefel gesättigter Schwefelleberlösung. Die ausgefällte Abart des schwarzen Schwefelquecksilbers wird dann je nachdem, ob man helle oder dunkle Produkte wünscht, verschieden lange Zeit im Wasser- oder Dampfbade erwärmt und so in den lichtechten Zinnober verwandelt. Die reinen Produkte entsprechen den Siegletönen Nr. 00—3. Zinnober in den Tönen Nr. 4—6 und Idria V00 erhält man, wenn man die Lösung des weißen Doppelsalzes in die Schwefelleberlösung einträgt und dann erst den Schwefel zusetzt oder wenn man letztere Lösung zur ersteren bringt, oder wenn man erstere heiß mit letzterer mischt. Das Verfahren ist wegen des Wegfalles der Reindarstellung des Quecksilbers oder seiner Verbindungen und wegen seiner Einfachheit den gebräuchlichen Verfahren überlegen und führt zu Zinnobern von bisher unerreichter Lichtechtheit. (**D. R. P. 281 483.**)

Über Herstellung von Zinnober auf elektrolytischem Wege bei Verwendung eines Elektrolyten, der in 100 l Wasser 8 kg Ammoniumnitrat, 8 kg salpetersaures Natron, 8 kg Schwefelnatrium, 8 kg Schwefel und Quecksilber enthält, siehe **Elektrotechn. Zeitschr. 1890, 466.**

Wenig verwendete Quecksilberfarben sind das sehr teuere Jodquecksilber und das seiner Giftigkeit wegen zum Anstrich von Schiffsböden **Bd. III** [215] dienende krystallinische rote Quecksilberoxyd [325].

718. Mangan- und Zinkfarben.

Das Manganbraun ist ein Gemenge von Manganhydroxyden, das vorzugsweise zur Erzeugung tiefbrauner Töne (Manganbister) auf Geweben dient und dann auf die mit Manganchlorür getränkten Ware durch Eintauchen in kalkalkalische Chlorkalklauge auf der Faser selbst erzeugt wird. Ebenso, jedoch mit Verwendung von Natriumhypochlorit statt des Chlorkalkes, werden die Manganbraune des Handels erzeugt. Sie leiten sich vom Mangansuperhydroxyd MnO_3H_2 durch Ersatz des Wasserstoffes gegen Calcium ab und zeigen wechselnde Zusammensetzung.

Zur Hydratisierung des mineralischen, schwerangreifbaren Mangandioxydes erhitzt man das Braunsteinpulver mit der fünffachen Menge 30proz. Natronlauge 10 Stunden unter Druck auf 185° entsprechend 8 Atm. Druck und filtriert das Reaktionsprodukt von dem Alkali. Mit 50proz. Natronlauge genügen 3 Atm. Druck in 12 Stunden, mit 65proz. Lauge braucht nur 20 Stunden gekocht zu werden. Das Produkt gleicht in den Eigenschaften dem künstlich gewonnenen Braunstein. (**D. R. P. 195 524.**)

Nach **T. Rowan, Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 856** erhält man recht gute braune bis schwarze Deckfarben durch Erhitzen von kohlensaurem Manganoxydul oder Manganchlorür bei Luftzutritt, während bei Luftabschluß ein grünes ebenfalls als Farbstoff verwendbares Pulver erhalten wird. Auch durch Erhitzen von Braunstein an der Luft kann man ein gut deckendes, braunes Pigment herstellen.

Das Cassler Grün von **L. Schad, D. Ind.-Ztg. 1865, 118** erhält man durch Glühen von 14 Tl. Manganoxyd, 80 Tl. salpetersaurem Baryt und 6 Tl. Schwerspat oder aus 24 Tl. salpetersaurem Manganoxydul, 46 Tl. salpetersaurem Baryt und 30 Tl. Schwerspat. Wenn die Masse eine gleichförmig grüne Farbe angenommen hat, läßt man erkalten, mahlt in der Naßmühle und verwendet den Farbstoff mit etwa 5% Gummi arabicum, Dextrin usw. als Bindemittel.

Das wenig beständige Mangangrün von **Rosenstiehl**, das er unter dem Namen Vert tiges de roses (!) in den Handel brachte (**Dingl. Journ. 177, 409**), wird erhalten durch schwaches Glühen eines Gemenges von 3—4 Tl. Ätzbaryt, 2 Tl. salpetersaurem Baryt und 0,5 Tl. Mangansuperoxyd. Nach dem Waschen der erkalteten, gepulverten Masse mit wenig siedendem und dann mit kaltem Wasser erhält man den Farbstoff als zartes, nur in trockenem Zustande auf entchlortem Papier haltbares, jedoch auch da völlig säureunbeständiges Pulver.

Das unter dem Namen Cassler oder Rosenstiehls Grün in den Handel gebrachte Barytgrün erhält man nach **E. Fleischer, Dingl. Journ. 211, 320** in großer Reinheit durch Fällen einer siedenden Lösung von mangansaurem Kali mit Chlorbarium; der ausgewaschene violette Farbstoff wird getrocknet, zunächst bei dunkelster Rotglut unter Luftabschluß weiß gebrannt und dann in der Oxydationsflamme stärker erhitzt bis er vollständig grün wird. In sehr hoher Hitze nimmt

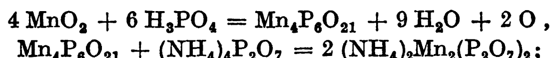
das Pulver jedoch wegen der Reduktion der Mangansäure eine schmutzig-graubraune Färbung an. Diese Barytfarben sind außerordentlich beständig gegen starke Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und gegen kochende Pottaschelösung. Sie werden besonders in der Freskomalerei angewendet.

Über Herstellung des Barytgrüns siehe ferner **R. Böttger, Dingl. Journ. 216, 189.**

Ein sog. Cassler Grün, ein gegen Säuren zwar empfindlicher, jedoch gegen Kalk beständiger Mineralfarbstoff, wird nach **Donath** am einfachsten hergestellt durch Glühen von Braunstein mit Bariumsuperoxyd. (Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1887, 586.**)

Man kann auch Alkali- oder Erdalkalinitrate mit Mangan- oder Chromoxyd oder Arsentrioxyd und mit freien Alkalien erhitzen, die die Sauerstoffsäuren der Metalle oder des Arsens zu binden vermögen, verschmilzt also z. B. Bariumhydrat, Mangansuperoxyd und Natriumhydrat, laugt mit Wasser das Nitrit aus und filtriert von dem als kalkechte grüne Farbe verwendbaren mangansauren Baryt. (**D. R. P. 43 960.**)

Über Herstellung des sog. Nürnberger Violett, eines beständigen Mineralfarbstoffes, den man durch Verschmelzen manganhaltiger Rückstände mit Phosphorsäure und folgendes Sieden der Masse mit Ammoniak erhält, siehe **E. Leykauf in D. Ind.-Ztg. 1868, 428 u. 376.** Die Manganviolettbildung verläuft nach den Gleichungen:



$$4\,MnO_2 + 6\,H_3PO_4 = Mn_4P_6O_{21} + 9\,H_2O + 2\,O\,,$$
$$Mn_4P_6O_{21} + (NH_4)_4P_2O_7 = 2\,(NH_4)_2Mn_2(P_2O_7)_2\,;$$

es entsteht demnach ein Ammoniummanganipyrophosphat, eine Farbe von recht guter Beständigkeit und geeignet auf allen Gebieten der Malerei. (**D. Ind.-Ztg. 1868, 376** und **428.**)

Nach einem Referat über eine Arbeit von **Ph. de Clérmont** und **H. Guiot in den Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1891, 511** kann man das unbeständige, grüne Mangansulfid durch mäßiges Erhitzen in einem Strom von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff gegen Luft und Licht beständig machen, so daß diese Farbe für den Tapetendruck verwendbar wird.

Nach **Chem.-Ztg. 1878, 215** brennt man zur Herstellung von Manganblau bei Abwesenheit reduzierender Gase 3 Tl. eisenfreien Quarz, 6 Tl. calcinierte Soda, 5 Tl. eisenfreien Kalkstein und 3 Tl. eisenfreies Manganoxyd bei Rotglut. Mehr Alkali gibt einen grünen, mehr Quarz einen violetten und mehr Manganoxyd einen tieferen Farbton.

Über Zinkgelb und seine Ersatzfarben siehe **Farbenztg. 1921, 24.**

Die Gewinnung der verschiedenartigsten Zinkfarben durch Glühen von schwefelsaurem Zink allein oder mit verschiedenen anderen Salzen nach den Verfahren von **L. Ador** und **E. Abbadie** ist in **Dingl. Journ. 145, 447** beschrieben. So erhält man beispielsweise Römischgelb durch Glühen von schwefelsaurem Zink, Ledergelb, wenn man 1000 Tl. des Zinksalzes mit etwa 2 Tl. einer 28—30gräd. Eisenvitriollösung glüht, Goldgelb aus 100 Tl. Zinksalz und $2^1/_2$ Tl. 12—14 gräd. salpetersaurer Manganoxydullösung, Grau, wenn man $2^1/_2$ Tl. schwefelsaures Kupferoxyd, Gelbgrün, wenn man $2^1/_2$ Tl. salpetersaures Nickeloxydul, Rosa, wenn man 2—3 Tl. salpetersaures Eisenoxyd zufügt. Eine Bronzefarbe entsteht durch Glühen von 100 Tl. Zinksalz, 3 Tl. salpetersaurem Nickel- und ebensoviel salpetersaurem Kobaltoxydul mit 1—$1^1/_2$ Tl. salpetersaurem Kupferoxyd.

Nach **D. R. P. 96 497** stellt man eine ganze Reihe von zinkoxydhaltigen Mineralfarben her durch innige Mischung von Zinksulfat mit dem Sulfat eines Metalles, dessen Oxyd mit Zinkoxyd eine gefärbte Verbindung eingeht. Man vermengt diese Mischung mit feingepulverter Holzkohle und erhitzt auf genau 650°. Eine grüne Farbe mit einem Stich ins Blaue erhält man z. B. aus 1000 kg kystallisiertem Zinksulfat und 6,16 kg oder dem Vielfachen dieser Menge an krystallisiertem Kobaltsulfat, während ein gelbstichiges Grün resultiert, wenn man dieselbe Zinksulfatmenge mit 9 kg Nickelsulfat und 30,6 kg Kobaltsulfat mit Holzkohle erhitzt. Gelbe bis braune Farbstoffe erhält man durch Verarbeitung von krystallisiertem Zinksulfat mit 0,3—1,5% kristallisiertem Mangansulfat, während zur Bereitung roter Farben 0,9—3% krystallisierter Eisenvitriol Verwendung finden. Graugrüne Farbstoffe resultieren mit je 3% Kobalt- und Ferrosulfat. Weitere Beispiele mit Mangan- und Eisensalzen finden sich im Original. Bei der Herstellung von Farben mit empfindlichen Tönen wird das Zinksulfat zweckmäßig vorher dadurch gereinigt, daß man in eine Lösung von Zinkvitriol feingemahlenes Zinkoxyd einträgt und Chlor in genügender Menge einleitet, um zu erreichen, daß sich die verunreinigenden Metalle (Eisen, Kobalt, Mangan) als Sesquioxyde bzw. Peroxyde ausscheiden. Mit dem Niederschlag fällt dann auch der Überschuß des Zinkoxydes aus, der nicht als Chlorzink in Lösung ging.

719. Kobalt- und Nickelfarben.

Über Kobaltfarben und die Methoden ihrer Herstellung aus den unvollständig gerösteten Kobalterzen (besonders aus Glanzkobalt) wird in **Farbe und Lack 1912, 248** berichtet.

Eine Klassifikation der durch Kobaltoxyde erzeugten Farben nebst einem umfangreichen Literaturverzeichnis bringen **H. J. Witteveen** und **E. F. Farnan** in **Journ. Ind. Eng. Chem. 1921, 1061.**

Eine der wichtigsten Kobaltfarben, die Smalte, ist der Hauptsache nach ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurem Kobaltoxydul und kieselsaurem Kali. Die dunkel- bzw. hellhimmelblauen Handelsprodukte bestehen der Hauptsache nach aus 71 (72)% Kieselsäure, 21 (20)% Alkali und 6,49 (1,95)% Kobalt. **(Journ. f. prakt. Chem. 51, 129.)**

Nach Angaben von **Bowler** gewinnen die Chinesen die Smalte aus einem Kobalterz, das neben 35% Eisenoxyd, 13% Manganoxyd, 3% Nickeloxyd und 46% Gangart, 2,4% Kobaltoxyd enthält. Das geschlämmte Pulver wird in primitiver Weise mit etwas Borax gemischt und unter Zusatz von Glasscherben geschmolzen, bis die Schmelze über Grünschwarz und Amethystblau nach 36—40 Stunden reinblau ist. Bei Bereitung der Porzellanfarben wird das Erz mit Feldspat, Kaolin und überschüssigem Borax geschmolzen. Die gemahlene Schmelze wird dann auf das mit einem Gemisch von Borax, Feldspat und Ton bestrichene, gebrannte Biskuit als Farbe aufgetragen und mit der Glasur eingebrannt. **(Chem. News 58, 100.)**

Calvet (Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1866, 274) erhielt Kobaltblau durch Glühen eines Gemenges von 5 Tl. Ammoniakalaun und 1 Tl. schwefelsaurem Kobaltoxydul; Kobaltgrün (Zinkgrün) ebenso durch Ersatz des Alauns gegen Zinkvitriol; Kobaltbraun durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Kobaltoxydul, schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Eisenoxydul.

Die unter dem Namen Kobaltbronze bekannte Mineralfarbe wurde **nach Cl. Winkler, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1868, 330** aus Phosphorsäure, Kobaltoxydul und einem Ammoniaksalz erzeugt.

Zur Herstellung von phosphorsaurem Kobaltoxydul-Zinkoxyd als (blaue) Porzellanfarbe mischt man nach **Gentele** eine Lösung von krystallisiertem phosphorsauren Natron mit einer Lösung von reinem Zinkvitriol und setzt dann eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul hinzu; der erste Niederschlag ist grün, bei weiterem Zusatz von schwefelsaurem Kobaltoxydul nimmt er eine blaue Färbung an, wobei zu beachten ist, daß phosphorsaures Natron im Überschuß bleiben muß; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit bleibt rot gefärbt. Der ausgewaschene Niederschlag ist dunkelblau mit einem Stich ins Rote; nach dem Glühen ist er blau und besteht, bei 30° getrocknet, aus 41,95 Tl. Zinkoxyd, 12,97 Tl. Kobaltoxydul, 33,25 Tl. Phosphorsäure und 12,06 Tl. Wasser. Als Malfarbe dient dann ein geschmolzenes Gemisch von 42 Tl. des Farbkörpers mit 8 Tl. Kobaltoxydul und der doppelten Menge (des Ganzen) eines Flußmittels, bestehend aus gleichen Teilen Bleioxyd und Sand. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 491.)**

Das in der Öl- und Aquarellmalerei als blaue Farbe verwendete Coeruleum wurde nach **Jahr.-Ber. f. Chem. Techn. 1861, 281** von **Berzelius** durch Fällung einer Lösung von zinnsaurem Kali mit einer Kobaltlösung erhalten und ist zinnsaures Kobaltoxydul gemischt mit Zinnoxyd und Gips von der Formel $3 (SnO_2 . CoO) . SnO_2$. Das moderne Coeruleum besteht der Hauptsache nach aus zinnsaurem Kobaltoxydul und wird ebenfalls nur als Künstlerfarbe verwendet. (Siehe **Farbenztg. 1908, 12.**) Vgl. **Dingl. Journ. 162, 44.** Nach Untersuchungen von **J. A. Hedvall** ist der färbende Bestandteil des als Coeruleum im Handel befindlichen Farbstoffes nicht Kobaltortho-, sondern Kobaltmetastannat. **(Z. f. anorg. Chem. 92, 369;** vgl. **86, 201** und **296.)**

In **Dingl. Journ. 151, 391** und **393** finden sich verschiedene Mitteilungen über Arbeiten von **Salvétat** über die Herstellung von Kobaltrosa (durch Fällung eines Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natron), das durch Erhitzen ähnlich wie das Eisenoxyd je nach der Erhitzungstemperatur verschiedene Farben von Rotviolett bis Violettblau annimmt. Ferner beschreibt er die Herstellung von Nickelgelb, das man durch Glühen von phosphorsaurem Nickeloxydul erhält, und die Gewinnung der ebenfalls für den Tapetendruck verwendeten, besonders aber der keramischen Industrie dienenden mannigfaltigen Farben, die aus Chromoxyd teils allein, teils in Verbindung mit Tonerde und Kobaltoxydul erhalten werden und Nuancen von Gelbgrün bis Blaugrün ergeben.

Ein lebhaftes reines Rot, das Kobaltrot, wird nach Dingl. Journ. 145, 447 erhalten durch Glühen eines Gemenges von 100 Tl. Bittersalz mit 2—3 Tl. salpetersaurem Kobaltoxydul.

Das Thenardsche Blau stellte **Louyet (Dingl. Journ. 113, 432)** auf die Weise dar, daß er Tonerdehydrat mit gleichfalls gallertartigem, phosphorsaurem oder arseniksaurem Kobaltoxydhydrat auf Rotglut erhitzte.

Über die Darstellung des Thenardblaus siehe auch **L. Vanino, Chem.-Ztg. 1911, 497. Tiefblaue Produkte wurden erhalten z. B. aus 0,3 Tl. Magnesiumsulfat, 2,5 Tl. Kobaltsulfat und 25,0 Tl. Ammonalaun. Das Magnesiumsulfat ist durch dieselbe Menge Zinksulfat ersetzbar oder man kann auch je 0,15 Tl. der beiden Salze verwenden. Die Tiefe der Farbe steigt mit der Menge des angewandten Kobaltsalzes. Man mischt am besten die Salzgemenge, schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und dampft sie vor dem Erhitzen zur Trockne. Helles Kobaltgrün wird ebenso durch Glühen eines eingedampften Gemenges der Salzlösungen von 9 Tl. Zinkoxyd** und 1 Tl. Kobaltoxyd hergestellt. Tonerde und Kobaltoxyd geben allein keine brauchbare Farbe, sondern lebhafte Nuancen werden erst bei Zusatz von Zink- oder Magnesiumsulfat erzielt, während Zusätze von Kupfer-, Eisen- oder Mangansalzen schädlich wirken.

Nach Mc. Eachern, Chem.Ztg. Rep. 1911, 168 wird ein gutes Thenardsblau hergestellt aus einem Gemisch von 8 Tl. Tonerdehydrat, 12 Tl. Kobaltphosphat und 2 Tl. Natriumphosphat oder aus 11 Tl. Tonerdehydrat, 1 Tl. Ammonmagnesiumphosphat und 1 1/2 Tl. Kobaltoxyd; ein dunkles Kobaltgrün wird durch Brennen von 10 Tl. Zinkoxyd und 1 Tl. Kobaltphosphat erhalten.

Das „Rinmannsgrün" erhält man nach einem Ref. in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1861, 266 durch Erhitzen eines mit Wasser angerührten Gemenges von 5 Tl. Zinkoxyd und 1 Tl. trockenem

schwefelsaurem Kobaltoxydul auf dunkle Rotglut, worauf man erkalten läßt oder besser noch die Schmelze in kaltes Wasser wirft, auswäscht, mahlt und trocknet.

Nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1453** geben 5 Tl. Zinkoxyd und 1 Tl. schwefelsaures Kobaltoxydul ein dunkelgrünes, 10 bzw. 1 Tl. ein grasgrünes und 20 bzs. 1 Tl. ein hellgrasgrünes Rinmannsgrün.

Nach **C. Künzel**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1875, 609** ist „Rinmannsgrün" erhaltbar durch Erhitzen von Roseokobaltchlorid ($Co_2Cl_6.10\,NH_3 + 2\,H_2O$) mit Zinkweiß auf schwache Rotglut solange Chlordämpfe entweichen. Das so erhaltene Produkt soll lockerer sein, besser decken und bei gleichem Kobaltgehalt etwa die doppelte Farbintensität besitzen als das nach anderen Methoden erhältliche Grün.

Das sog. arsenikfreie Metallgrün (Rinmannsgrün) erhielt man durch Auflösen von Zink und Kobalt in Salzsäure, Fällung mit Soda, Auswaschen, Trocknen und Glühen des Niederschlages. Der Glührückstand erscheint gelb, wird aber beim Erkalten grün. Ein Zusatz von etwas Alaun statt einer gleichen Menge Zink erteilt dem Grün eine bläuliche Nüance. (**D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 6.**)

Die günstigste Bildungstemperatur von Rinmannsgrün aus CoO oder Co_3O_4 und ZnO liegt bei 790—800°. Die Reaktion verläuft ohne Zusatz von Kaliumchlorid viel langsamer als die Bildung von Kobaltaluminat und Kobaltorthostannat ($CoO \cdot Al_2O_3$ blau gefärbt, über die grüne Verbindung $7\,CoO \cdot 5\,Al_2O_3$ bzw. das grüne Co_2SnO_4) die ohne KCl bei höherer Temperatur (etwa 1000°) erfolgt. (**J. A. Hedvall, Z. f. anorg. Chem. 96, 71.**)

Zur Herstellung von Kobaltgelb leitet man nach **Hayes**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1861, 279** Dämpfe von Untersalpetersäure in eine stets alkalisch zu haltende Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul ein.

Aureolin, eine gelbe Körperfarbe, besteht aus Kobalt-Kaliumnitrat; sie muß vor dem Anreiben mit Öl (und zwar verwendet man zweckmäßig Leinöl, das mit Manganborat versetzt ist, oder Mohnöl) auf 100° erhitzt werden. (**Farbe und Lack 1912, 40.**)

720. Grüne Kupferfarben.

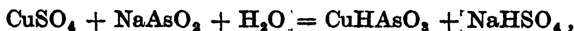
Deutschl. Kupferfarben u. a. 1/2 1914 E.: 802; A.: 20 897 dz.

Das im Jahre 1814 entdeckte Schweinfurter Grün wurde von **Liebig** aus essigsaurem Kupfer und arseniger Säure, zu gleicher Zeit von **Braconnot** aus arsenigsaurem Kupfer und Essigsäure erhalten. **Kastner** stellte es in der Folge durch fortgesetztes Kochen einer wässerigen Lösung von 8—9 Tl. Arsenik mit 10 Tl. Grünspan her. Das Ausgangsmaterial für diesen heute noch schönsten grünen Mineralfarbstoff bildet demnach Grünspan und arsenige Säure oder nach **Braconnot** arsenigsaures Alkali, Kupfervitriol und Essigsäure. Der Farbstoff besitzt die Zusammensetzung



$$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,Cu(AsO_2)_2$$

und wechselt im Farbton je nach der Art der Herstellung, so daß bei überschüssigem Material des einen oder des anderen Bestandteiles, bei wechselnden Temperaturen und Konzentrationen untereinander sehr verschiedene Produkte entstehen. Das primäre Einwirkungsprodukt aus Kupfervitriol und arsenigsaurem Alkali von der Zusammensetzung: $CuHAsO_3 \cdot x\,aq$, entstehend nach der Gleichung



$$CuSO_4 + NaAsO_2 + H_2O = CuHAsO_3 + NaHSO_4,$$

bekannt unter dem Namen Scheelsches oder Mineralgrün, ist zunächst noch mit etwas basischem Sulfat und in Körnchenform ausgeschiedenem Arsenik durchsetzt, und erst bei Behandlung mit Essigsäure geht dieser Farbstoff in das Schweinfurter Grün über. Wesentlich ist, daß bei seiner Herstellung Überschüsse vermieden werden und daß man die Krystallisation möglichst langsam vor sich gehen läßt. Über die mikroskopische Untersuchung des Farbstoffes und seine Bildung siehe die ausführliche Arbeit von **A. Sattler** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 35.**

Zur Herstellung des Schweinfurtergrüns wird technisches Kupfervitriol in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und mit einer gleichfalls heißen, möglichst konzentrierten Lösung von arsenigsaurem Natrium vermischt. Der entstehende, schmutziggrüne Niederschlag verwandelt sich nach Zusatz von etwas Holzessig in Schweinfurtergrün, das mit heißem Wasser gewaschen, filtriert, gepreßt und getrocknet wird. (**A. Sattler**).

Das beste Mengenverhältnis zur Herstellung des Scheelschen Grüns ist nach **P. Sharples, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1877, 421:** 6 Tl. eisenfreies Kupfervitriol, 2 Tl. Arsentrioxyd und 8 Tl. krystallisierter Natriumkarbonat. Die Lösungen werden unter ständigem Rühren vereinigt.

In **Farbe und Lack 1912, 8 ff.** findet sich eine Artikelfolge über Kupferfarben. Besprochen werden die verschiedenen Methoden zur Herstellung des Schweinfurtergrüns, ferner die Herstellungsarten von Braunschweiger, Neuwieder, schwedischem Mineralgrün usw. So verfährt man beispielsweise zur Herstellung von Braunschweigergrün, einer Abart des Schweinfurtergrüns, in der Weise, daß man eine Lösung von 400 Tl. Kupfervitriol in Wasser mit einer Lösung von 1 Tl. arseniger Säure und 40 Tl. Pottasche in Wasser vereinigt und mit Kalkmilch aus 80 Tl. Kalk ausfällt. Man erhält so ein Gemenge von arsenigsaurem Kupferoxyd, Kupfer-

oxydhydrat und Gips, das sich als Farbstoff besonders gut bei Herstellung von Kalkfarben eignet, während es als Ölfarbe stark nachdunkelt und langsam in ein schönes Dunkelgrün übergeht. Auf ähnliche Weise jedoch mit 8—10 Tl. arseniger Säure auf dieselbe Kupfermenge erhält man das Neuwiedergrün, das in einer Abart auch durch Fällung einer Lösung von 50 Tl. Kupfervitriol und 1 Tl. Weinstein in 300 Tl. Wasser nach Zusatz von 1,25 Tl. arseniger Säure, 6 Tl. Pottasche und 30 Tl. Schwerspat mit 11 Tl. Kalk als Kalkmilch gewonnen werden kann.

Nach **P. S. Abraham, Dingl. Journ. 197, 187** werden Kupferfarbstoffe von Art des Schweinfurtergrüns auch erhalten, wenn man statt der Essigsäure ihre Homologen (Ameisen-, Butter-, Valeriansäure) verwendet.

Über die Fabrikation von reinem Kupferacetat (Grünspan) siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 623.**

Im **Wien. Gew.-Bl. 1861, 37** findet sich eine genaue Beschreibung der fabrikmäßigen Herstellung von Grünspan aus Kupfervitriol und essigsaurem Kalk oder essigsaurem Baryt.

Über die frühere Herstellung von Grünspan aus Weintrestern und Kupfer siehe **C. Saintpierre,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1865, 362.**

Über die Darstellung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd (krystallisiertem Grünspan) durch Kochen der vereinigten Lösungen von Kupfervitriol in Ammoniak bzw. in Eisessig siehe **Jonas, Journ. f. prakt. Chem. 29, 193.**

Zur Gewinnung von krystallisiertem, reinem, basisch essigsaurem Kupferoxyd schmilzt man Kupfervitriol und Soda in ihrem Krystallwasser, entzieht der Schmelze mit Wasser das Glaubersalz, löst das unlöslich zurückbleibende Kupfercarbonat in heißer, 30proz. Essigsäure und läßt die Lösung in geeigneten Tongefäßen krystallisieren. **(D. R. P. 107 518.)**

Ein recht beständiges grünes Farbenpigment erhält man nach **Kuhlmann, Dingl. Journ. 155, 199** durch Fällung von 3 Äqu. Kupferchlorid mit 2 Äqu. Kalkhydrat in der Wärme. Das ausgewaschene Produkt ist ungiftig und eignet sich besonders für den Tapetendruck.

Nach **W. Casselmann, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1865, 24** erhält man eine fast dem Schweinfurtergrün gleichende, jedoch arsenfreie Kupferfarbe durch Fällung einer siedenden Kupfervitriollösung mit einer ebenfalls kochenden, wässerigen Lösung von essigsaurem Natron. Das entstehende basische Kupferoxydsalz von der Formel $2(SO_3 . 4\,CuO) . 7\,H_2O$ ist in Wasser völlig unlöslich, setzt sich nach einigem Kochen leicht ab und gibt getrocknet ein hellgrünes, außerordentlich feuriges Kupfergrün.

Das Zinnkupfergrün (zinnsaures Kupferoxyd) erhält man z. B. durch Neutralisation der vereinigten Lösungen von 125 Tl. Kupfervitriol in Wasser und einer Lösung von 59 Tl. Zinn in Salpetersalzsäure mit Ätznatronlauge im Überschuß. Der grüne Niederschlag stellt, ausgewaschen und getrocknet, die grüne Malerfarbe dar (Gentele-Grün).

Zur Herstellung einer grünen Malerfarbe erhitzt man neutrale, eisenfreie Kupfervitriollösung mit Kreide auf 60°. Der Niederschlag enthält beigemengten, schwefelsauren Kalk, der durch Auskochen mit Wasser entfernt wird. Oder man erwärmt 3 Tl. Kupferchlorid mit 2 Tl. Kalkhydrat. **(Dingl. Journ. 155, 199.)**

Das häufig in der Kunstmalerei verwendete Elsnergrün besteht aus einem Gemenge von Bremerblau und einem Gelbholzzinnlack. Zu seiner Herstellung fällt man Kupfervitriol mit Natronlauge, wäscht aus, fügt eine Gelbholzlösung hinzu, fixiert diese mit Zinnsalz auf dem Kupferhydrat, filtriert, preßt und trocknet. **(Farbenztg. 1917, 943.)**

721. Blaue Kupferfarben.

Das wichtigste, für die Kupferfarbenfabrikation in Betracht kommende Kupfersalz ist das Kupfervitriol, das meist durch Auflösen von Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure oder von metallischem Kupfer in heißer, konzentrierter Säure (Luftoxydation) gewonnen wird **[215]**. Als erste der zahlreichen Anstrichfarben, bei deren Herstellung Kupfervitriol als Ausgangsmaterial benützt wird, ist das Bremerblau zu nennen. Zu seiner Darstellung wird eine kalte Kupfervitriollösung solange mit Natronlauge gefällt, als noch ein Niederschlag entsteht. Ist alles Kupfer in das Hydrat übergeführt, so wird der hellgrüne Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und so lange mit konzentrierter Natronlauge behandelt, bis eine intensiv himmelblaue Farbe entstanden ist, dann wird der Farbteig gründlich gewaschen, mit den geeigneten Substraten versetzt, filtriert, gepreßt und getrocknet. Die Methoden der Herstellung dieses Farbstoffes, der um so wertvoller ist, je weniger der Farbton ins Grüne zieht, ist in **Farbe und Lack 1912, 72** beschrieben.

Die Fabrikation des Bremerblaus bzw. Bremergrüns aus Kupfersalzen wie sie in früherer Zeit üblich war, schildert **Habich in Dingl. Journ. 139, 32.**

Vgl. die Originalvorschrift in **D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 3:** Fällung wässeriger Lösungen von Kupfervitriol und Zinkvitriol mit Ätznatron oder Ätzkali.

Durch Erhitzen von 20 Tl. Kupferoxyd, 30 Tl. Kieselsäureanhydrid und 49 Tl. Bariumcarbonat [entsprechend der Formel $(SiO_2)_2 . BaO . CuO$] auf 1050° wird ein sehr ergiebiger violettstichig blauer Mineralfarbstoff erhalten. Aus 375 Tl. Kieselsäureanhydrid, 265 Tl. Bariumcarbonat, 70 Tl. Kupferoxyd und 42 Tl. Natriumbicarbonat erhält man durch Schmelzen bei 1200° und einstündiges Erhitzen auf 1000° ein sehr reines Blau, erhitzt man nach dem Schmelzen nicht noch einmal, so entsteht ein gelbstichiges Blau. Oder man erhitzt ein Gemisch aus 250 Tl. Barytblau, 50 Tl. blauem Glas und 50 Tl. weißem Ton. Das Barytblau entsteht aus 600 Tl. Kieselsäureanhydrid, 382 Tl. Bariumsuperoxyd, 120 Tl. Kupferoxyd und 240 Tl. Bicarbonat durch

Erhitzen auf 950—1000°, während das blaue Glas aus einer Schmelze von 120 Tl. Kieselsäureanhydrid, 12 Tl. Kupferoxyd, 40 Tl. Natriumcarbonat gewonnen wird. Diese Produkte, die der Zusammensetzung z. B.



$$(SiO_2)_{170} \cdot (Al_2O_3)_{80} \cdot (CuO)_{33} \cdot (BaO)_{33} \cdot (Na_2O)_{33}$$

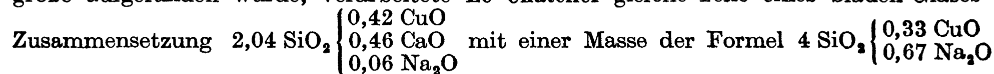
entsprechen sollen, zeigen je nach der Gewinnungsart die verschiedenartigsten Farbtöne, sie sind sehr beständig und dienen daher zur Herstellung von Malerfarben aller Art, wie auch zur Färbung von Gläsern, Glasuren und keramischen Waren. **(D. R. P. 112 761.)**

Das von den Römern als Wandmalereifarbe verwendete Ägyptischblau, das sich durch Schönheit und große Beständigkeit des Farbtones auszeichnet, ist eine Doppelverbindung von Kalk mit Kupfersilicat, enthaltend 63,7% Kieselsäure, 14,3% Kalk und 21,3% Kupferoxyd, und wurde durch Erhitzen einer aus Sand, Soda und Kupferfeilspänen mit Wasser zu Kugeln geformten Masse bis zum Schmelzen erhalten. Nach **F. Fouqué** empfiehlt es sich die Schmelze mit Kaliumsulfat statt mit Soda auszuführen. **(Compt. rend. 108, 325.)**

Über die Herstellung des Ägyptischblau von der Zusammensetzung $CaO \cdot CuO \cdot 4\,SiO_2$ aus feinstgemahlenen 24,4 Tl. Kupferoxyd, 50,0 Tl. Quarz, 21 Tl. Kreide und 4,6 Tl. 98proz. Ammoniaksoda, durch Brennen der Bestandteile im Ultramarinofen bei 900—950° und über die Eigenschaften des heute technisch nicht verwertbaren, im Altertum jedoch sehr geschätzten feurigen Blaus siehe **L. Bock, Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 228.**

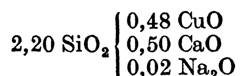
Zur Herstellung eines, dem Ägyptischblau ähnlichen blauen, besonders für keramische Zwecke verwendeten Farbstoffes frittete H. de Fontenay, Dingl. Journ. 213, 84 70 Tl. weißen Sand, 15 Tl. Kupferoxyd, 25 Tl. Kreide und 6 Tl. Soda im Porzellanmuffelofen.

Zur Nachahmung des antiken Blaus, das vielfach in Gräbern in Stücken von Taubeneigröße aufgefunden wurde, verarbeitete **Le Chatelier** gleiche Teile eines blauen Glases von der



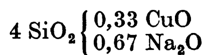
Zusammensetzung $2{,}04\,SiO_2 \begin{cases} 0{,}42\,CuO \\ 0{,}46\,CaO \\ 0{,}06\,Na_2O \end{cases}$ mit einer Masse der Formel $4\,SiO_2 \begin{cases} 0{,}33\,CuO \\ 0{,}67\,Na_2O \end{cases}$

durch Zusammenschmelzen bei 1000°, wodurch ein schwarzes Glas erhalten wird, dessen blaue Farbe bei abermaligem Erhitzen auf 900° wiederkehrt. Eine bei 1000° geschmolzene, bei 800° wieder gebrannte Mischung der Zusammensetzung $2{,}7\,SiO_2 \begin{cases} 0{,}47\,CuO \\ 0{,}33\,CaO \\ 0{,}20\,Na_2O \end{cases}$ lieferte direkt ein krystallinisches tiefdunkelblaues Produkt, das dem ägyptischen Lapis vollständig glich. Diese Farbe eignet sich übrigens auch in hervorragender Weise zur Herstellung von Kalkfarben, da sie gegen atmosphärische Einflüsse absolut beständig ist. Zu Ölfarben ist sie nicht verwendbar, da die Krystalle des blauen Silicates durchsichtig sind und ihre Eigenfarbe mit jener des Öles zu einem mißfarbigen Grün ergänzen. Im Verlauf der Untersuchungen, die **Le Chatelier** weiter ausführte, um die Zusammensetzung dieser Farben und Erzeugnisse alter Kultur zu erforschen, gelang es ihm auch die sichere Zusammensetzung des Calcium- und des Barytblaues aufzudecken. In ersterem Falle verarbeitet man nach der Formel



$$2{,}20\,SiO_2 \begin{cases} 0{,}48\,CuO \\ 0{,}50\,CaO \\ 0{,}02\,Na_2O \end{cases}$$

75 (66) Tl. Kieselsäure als feinstgemahlenen Quarz, wie er in der Keramik verwendet wird, 14 (19) Tl. Kupferoxyd, 28 (25) Tl. Calciumcarbonat und 5 (1) Tl. calcinierte Soda. Dieses Calciumblau wird erst nach mehrmaligem Brennen und stets feinem Zermahlen des Gutes intensiv, während ein tiefes Blau auf direktem Wege nur erhalten werden kann, wenn man Kupferoxyd im Überschuß anwendet und dieses, um eine vollständige Bindung zu bewirken, und so die Schwarzfärbung der Masse zu verhüten, in zwei Portionen einführt. Man geht am besten von einer der angeführten Blausorten aus und setzt ihr eine wechselnde Menge eines blauen Glases von der Formel



$$4\,SiO_2 \begin{cases} 0{,}33\,CuO \\ 0{,}67\,Na_2O \end{cases}$$

zu. Beim letzten Brande dieser harten, dem ägyptischen Lapis völlig gleichenden Masse dürfen 900—1000° nicht überschritten werden. Ebenso erhält man das Barytblau, wobei es nicht nötig ist die Brenntemperatur zu begrenzen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 522.)**

Über seltenere blaue Mineralfarben, z. B. das Coeruleum, ein schönes Blau der alten Ägypter, das die Zusammensetzung $4\,SiO_2 \,.\, CaO \,.\, CuO$ hat, ferner über das Bergblau (Kupfercarbonat und Kupferoxydhydrat), Ölblau (Schwefelkupfer) sowie Manganblau usw. siehe **Farbenztg. 1908, 12**; vgl. **Farbe und Lack 1912, 90.**

Über die Kupferfarben Kalkblau und Bergblau siehe auch **Gentele, Dingl. Journ. 121, 363.**

Nach J. Depierre, Ref. in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1880, 399 stellt man das Guyardsche Violett her durch Fällen von Kupferammoniumsulfat mit Ferrocyankalium, Auswaschen und Erhitzen des Niederschlages in einer Porzellanschale auf 170°. Bei höherer Temperatur erhält man nicht diesen, durch große Deckkraft und Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Agentien ausgezeichneten Farbstoff, sondern bei etwa 200° einen blauen, bei 240—250° einen schwach grünen Farbstoff.

Über die Herstellung des Cyanpurpurs, eines Farbstoffes, den man durch Fällen einer Cyankaliumlösung mit der Lösung eines Kupfersalzes unter Zusatz von Eisenoxydsalz usf., herstellt, siehe **G. Bong, Polyt. Zentr.-Bl. 1875, 573.**

722. Chromoxydfarben (Chromgrün, Guignetgrün usw.).

Deutschl. Chromfarben $^1/_2$ 1914 E.: 335; A.: 13 742 dz.

Das auf dem Glühwege hergestellte Chromoxydgrün ist eine der beständigsten Mineralfarben, die für alle Zwecke, wo Widerstandsfähigkeit gegen Säure, Lauge und atmosphärische Einflüsse verlangt wird, Verwendung finden kann. Seine Beständigkeit gegen hohe Hitzegrade ermöglicht auch die Verwendung dieses Farbstoffes als Scharffeuerfarbe in der keramischen Industrie. Als Ersatz kommen die verschiedenen Bleichromgrünsorten, die aus Gemengen von Chromgelb und Pariserblau bestehen, in den Handel, die natürlich nur den Farbton und nicht im Entferntesten die Widerstandsfähigkeit des Chromoxydgrüns mit ihm gemeinsam haben.

Im **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1452** beschreibt **Cl. Arnaudon** die Gewinnung des Chromoxydgrünes in folgender Weise: Man verdampft ein Gemenge der konzentriert wässerigen Lösungen von 128 Tl. krystallisiertem, neutralem, phosphorsaurem Ammoniak und 149 Tl. Kaliumbichromat zur Trockne, erhitzt die Masse in einer Schale auf 170—180°, steigert die Temperatur, nachdem sich die Substanz unter starker Aufblähung und Entwicklung von Wasserdampf und Ammoniak zersetzt hat, kurze Zeit jedoch nicht über 200° und wäscht die Masse zur Gewinnung des Farbkörpers erschöpfend mit Wasser aus.

Auch durch Verschmelzen von 15 Tl. Bichromat, 36 Tl. krystallisiertem, phosphorsaurem Natron und 6 Tl. Weinsteinsäure im Krystallwasser der Salze bis zur Beendigung des Schäumens, Befeuchten des Rückstandes mit konzentrierter Salzsäure und Extraktion der Masse mit kaltem Wasser erhielt **G. Schnitzer** ein damals besonders für den Zeugdruck empfohlenes Chromgrün. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1163.)**

Ein sehr schönes Chromgrün erhält man nach **E. Dieterich, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1866, 549** durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 5 Tl. Kaliumbichromat mit 1 Tl. Schwefelblumen auf Rotglut bis keine Schwefelflamme mehr wahrgenommen wird, worauf man den bedeckten Tiegel langsam erkalten läßt. Die gemahlene Schmelze wird mit kochendem Wasser erschöpfend ausgewaschen und man erhält etwa $2^1/_2$ Tl. eines dunklen, nicht sehr feurigen Grüns, das in der Porzellanmalerei Verwendung findet.

Ein Chromgrün von leuchtender hellgrüner Farbe erhält man nach **R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1868, 176** durch Verreiben von 2 Tl. trockenem Ammoniumbichromat mit 1 Tl. Pikrinsäure und Entzünden des Gemenges mit einem glühenden Holzspan; unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt die Masse und hinterläßt den Farbstoff in Form eines lockeren Pulvers.

Zur Herstellung des besonders für die Porzellanmalerei wichtigen, feinen Chromoxydes (en pâte) mischt man nach **H. Schäffer**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1893, 459** 250 g Natriumbichromatpulver mit 50 g Glycerin, erwärmt das Gemenge bis zur sirupösen Lösung auf dem Wasserbade, zündet die Masse an, wäscht den erhaltenen sehr voluminösen Verbrennungsrückstand mit warmem Wasser aus und erhält den Farbstoff nach dem Glühen als zartes, olivgrünes Pulver.

Nach **Th. Douglas, Chem.-Ztg. 1879, 515** erhält man einen grünen Chromfarbstoff von großer Deckkraft durch Verreiben von gelbem Bariumchromat mit etwa 20% konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Wasser, um der allzu großen Erhitzung bei der primären Bildung von Chromsäure vorzubeugen. Durch Erhitzen der Masse zu heller Rotglut geht die Chromsäure in Sesquioxyd über und man erhält den grünen Farbstoff.

Nach **A. Casali, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 72** wird ein schönes Chromgrün auf einfachem Wege erhalten durch starkes Glühen eines Gemenges von 1 Tl. Kaliumbichromat und 3 Tl. gebrannten Gips. Die geglühte Masse wird zur Entfernung des Kalkes und des Kaliumsulfats mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht.

Über ein Chromgrün (Kaisergrün), erhalten durch Kochen einer Chromsalzlösung, z. B. mit frisch niedergeschlagenem Alaun, oder frisch gefälltem Tonerdehydrat, oder auch mit kohlensaurem Zinkoxyd oder Schwefelzink, siehe **D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 39** und **F. P. 80 043.** Vgl. **Dingl. Journ. 190, 429.**

Das Chromoxyd wird in reinem Zustande nicht als Malerfarbe gebraucht, da das Grün einen grauen Ton hat und die Reduktion des Bichromates, die nur mit der Phosphorsäureverbindung glatt verläuft, das Produkt verteuert. Man mischt das Chromoxyd jedoch häufig mit besser deckenden Substanzen und erhält so z. B. durch Zusatz von Zinkoxyd das Permanentgrün, das jedoch von Säuren angegriffen wird und hohen Temperaturen gegenüber nicht beständig ist. Andere gebräuchliche Ersatzmittel, z. B. Casalisgrün oder Plessysgrün werden häufig verwendet, besonders letzteres, das durch Reduktion einer Bichromat- und Bicalciumphosphatlösung mit Zucker entsteht und eine wechselnde Mischung von Chromhydroxyd und Phosphat darstellt.

Zur Gewinnung von Chromverbindungen einerseits, und Kaliumsulfat andererseits, setzt man einer konzentrierten, kochenden Lösung des billig erhaltbaren Chromalauns fein gemahlenen, kohlensauren Kalk unter stetem Rühren zu und erhält nach Entweichen der Kohlensäure einen gut absitzenden Niederschlag von Chromoxydhydrat und Gips, der als Malerfarbe

Verwendung finden kann oder nach Entfernung des Gipses mittels Säuren oder Alkalien auf andere Chromsalze verarbeitet wird. Die über jenem Niederschlag befindliche Lauge enthält bereits 80% des Kaliumsulfates, dessen Menge durch einmalige Waschung des Niederschlages noch vermehrt wird und nach Abscheidung durch Einengen und Abkühlen allein die Kosten des Verfahrens deckt. **(B. Haas, Chem.-Ztg. 38, 993.)**

In Dingl. Journ. 151, 391 u. 393 beschreibt **Salvétat** die von **Guignet** angegebene Methode der Herstellung des Pelletierschen Grüns durch Zersetzen eines verglühten Gemenges von Kaliumbichromat und krystallisierter Borsäure mit Wasser. Vgl. auch die Herstellung dieses grünen Chromfarbstoffes nach **W. A. Gilbe** in **Dingl. Journ. 152, 191** und **Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 560.**

Die Fabrikation des Chromgrünes durch vierstündiges Erhitzen eines Gemisches von 8 Tl. Borsäure und 3 Tl. Kaliumbichromat in einem Flammofen auf Dunkelrotglut ist ebenso wie die Rückgewinnung der Borsäure ausführlich beschrieben in **Chem.-Ztg. 1885, 851.**

Über die Herstellung des Chromoxydhydrats für die Malerei und den Tapetendruck durch Glühen von Alkalibichromat mit dem dreifachen Gewicht Borax siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 739.**

Über das Guignetsche Grün, seine Konstitution und Herstellung siehe Scheurer-Kestner, Journ. f. prakt. Chem. 94, 415.

Guignetsches Grün von der Formel $Cr_4O_3(OH)_6$ wird nach **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1600** aus dem grauen Chromoxydhydrat durch Erhitzen unter Wasser auf 250° hergestellt. Die bisherige Annahme, als wäre das Bor, das als Säure zur Herstellung des Grüns mit Bichromat verschmolzen wurde, im Guignetschen Grün von Einfluß auf dessen Farbe, ist durch die Untersuchungen von **Scheurer-Kestner** hinfällig geworden. Es gelang z. B. durch Ersatz des Kaliumbichromates durch Ammoniumbichromat nach der Hydrolyse ein boratfreies Guignetsches Grün zu erhalten. **(L. Wöhler und W. Becker, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 1600** u. **24, 484.)**

Ein das Guignetsche Grün in der Leuchtkraft bedeutend übertreffendes Produkt, das allerdings giftig ist, wird nach **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1872, 352** erhalten, wenn man statt der Bor- oder Phosphorsäure Arsensäure verwendet (Viktoriagrün).

Nach **F. P. 80 043** erhält man ein das Guignetsche Grün an Leuchtkraft übertreffendes Chromoxyd, wenn man der grünen Chromlösung unlösliche oder wenig lösliche Hydrate, wasserhaltige kohlensaure Metalloxyde, Schwefelmetalle oder andere Verbindungen von schwachsaurem Charakter zusetzt, oder wenn man in die schwach angesäuerte Chromlösung Metalle taucht, die, wie beispielsweise Eisen oder Zink, die Säure des Chromsalzes zu binden vermögen. Man setzt beispielsweise der durch Kochen einer wässerigen Chromsalzlösung erhaltenen grünen Modifikation bei 8—10° gelatinöses Tonerdehydrat oder einen anderen der genannten Stoffe zu, kocht, wenn nötig auf und wäscht das gefällte Chromgrün erschöpfend aus.

Das sog. Plessygrün erhält man nach **Dingl. Journ. 167, 397** durch Vermischen einer Lösung von 1 Tl. Kaliumbichromat und 3 Tl. saurem, phosphorsaurem Kalk in 10 Tl. Wasser mit 1,25 Tl. Zucker oder Honig. Nach beendigter Gasentwicklung überläßt man das Gemenge sich selbst, dekantiert am folgenden Tage, wäscht den Niederschlag aus und trocknet ihn.

Die nähere Beschreibung der Herstellung dieses Chromgrüns von **Plessy** findet sich **in Dingl. Journ. 214, 59.** Das in der **Plessy**schen Vorschrift angegebene Calciumphosphat muß nach diesen Untersuchungen von **G. Köthe** im Überschuß und in salzsaurer Lösung verwendet werden.

Ein besonders schönes Chromgrün erhält man nach **J. Dingler, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1873, 405** durch Vermengen von phosphorsaurem Chromoxyd und phosphorsaurem Kalk.

Einen unlöslichen, roten Chromfarbstoff erhält man nach *Gentele*, Lehrb. d. Farbenfabr. **Braunschweig 1860, 294 durch Erhitzen der bei Behandlung von Kaliumbichromat mit warmer konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Chromsäure mit Alkohol und Schwefelsäure bis zur Trockne; dann wäscht man mit Wasser aus und** erhält den gewünschten Farbkörper, der jedoch bei Lampenlicht grün erscheint.

Eine blaue Chromfarbe, das Chromblau, stellte G. Bong nach Chem.-Ztg. 1878, 215 her durch starkes Glühen von 15 Tl. Borsäure, 15 Tl. Tonerde, 20 Tl. Magnesiumcarbonat und 2 Tl. Bariumchromat.

Nach einem Referat in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1891, 463 verschmilzt man zur Herstellung von Chromblau 48,62 Tl. Kaliumbichromat, 65 Tl. Flußspat und 157 Tl. Kieselsäure in einem mit Kohlenstaub gefütterten Tiegel.

723. Chromatfarben, Chromgelb, -orange, -rot.

Vorschriften zur Herstellung von Chromgelb und Chromrot finden sich in **Dingl. Journ. 169, 156.**

Eine sehr ausführliche Arbeit von C. O. Weber über Herstellung der Chromfarbstoffe findet sich in Dingl. Journ. 282, 189, 183 u. 206. Auf die, zahlreiche Vorschriften enthaltende Arbeit sei besonders verwiesen.

Die drei wichtigsten Chromfarbstoffe sind basische Bleichromate, und zwar Viktoriarot von der Formel $PbO \cdot PbCrO_4$, und die scharlach- und orangegefärbten Abarten, die als weniger basische Verbindungen $PbO \cdot PbCrO_4 \cdot PbCrO_4$ oder $PbO \cdot PbCrO_4 \cdot 2\,PbCrO_4$ anzusehen sind. Man gewinnt diese Farbstoffe durch Einwirkung von Alkalien oder Ätzkalk auf neutrales Bleichromat, doch führt nur sorgfältigstes Arbeiten zu reinen Tönen, überschüssiges Alkali bewirkt unter

teilweiser Bildung von Natriumplumbit und Natriumchromat die Zerstörung der Farbstoffe. Orange und Scharlach stellt man am besten in der Weise her, daß man überschüssiges Alkali enthaltende kochende Alkalibichromatlösung unter beständigem Rühren zu kochender basischer Bleiacetatlösung fließen läßt oder daß man siedende Kalkmilch aus reinstem Kalk mit neutralem Bleichromat zur Reaktion bringt. Die roten Farben erhält man durch Einfließenlassen einer 100° heißen Alkalichromatlösung zu einer Milch aus Wasser und feinst geschlämmtem Weißbleierz; durch weiteres Kochen erhält man dann Töne bis zum dunklen Rot.

An Stelle des meist benutzten Acetates und Nitrates des Bleies werden in der Chromgelbfabrikation mit demselben Erfolg Bleichlorid oder Bleisulfat verwendet. Ersteres erhält man neben dem zu entfernenden Ätznatron durch nasse Vermahlung von Bleiglätte mit Kochsalz; das als Abfallprodukte in Teigform in den Handel kommende Bleisulfat wird gereinigt, durch Kochen mit Sodalösung zu Bleicarbonat umgesetzt und dieses weiter ebenso wie das Bleichlorid in Holzgefäßen mit Alkalichromat verarbeitet. **(Farbenztg. 1917, 921.)**

Die Farben sind in erster Linie Kalkfarben, besonders das Rot verliert mit Öl an Leuchtkraft und wird gelblich. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 343.)**

Über die Chromgelbfarben des Handels (Gold-, Königs-, Kaiser-, Amerikaner-, Neu-, Citronen-, Kanarien-, Pariser, Kölner- und Leipzigergelb), deren Verunreinigungen und Bestimmungsmethoden siehe **M. Willenz,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 1907.**

Frisch niedergeschlagenes, hellgelbes Bleichromat büßt rasch von seinem Glanze ein und nimmt in kurzer Zeit einen roten Ton an. Man wirkt dieser Erscheinung dadurch entgegen, daß man gleichzeitig Bleisulfat niederschlägt, das hinreichend löslich ist, um einen Umschlag der Farbe zu verhüten, aber auch schwerlöslich genug, um durch Auswaschen nicht beseitigt zu werden. **(K. Jablczynski, Chem. Ind. 1908, 731.)**

Die Tontiefe gleich zusammengesetzter Bleichromate hängt übrigens ausschließlich von dem Dispersitätsgrade ab, so daß man je nach der Fällungsart, ob kolloid oder krystallinisch, reingelbe helle und dunkelgelbe rötliche Töne erzeugen kann. Durch chemische Zusätze oder Mitfällungen vermag man die Art des Niederschlages und dadurch auch Dispersität und Tontiefe abzuändern. Auch die Erscheinung, daß Chromgelbfarbstoffe vor dem Trockenwerden dunkelgelb bis rötlich werden, beruht auf dem Übergang des Bleichromates aus dem kolloiden in den gröber-dispersen oder krystallinischen Zustand. **(L. Bock, Farbenztg. 25, 761.)**

Die Resultate eingehender Untersuchungen von Chromgelb und Chromrot veröffentlicht **H. Amsel** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 613.** Die untersuchten Chromgelbsorten waren Gemische z. B. gleicher Teile Bleichromat und Schwerspat oder Gemenge von 58 (75)% Bleichromat und 41 (24)% Bleisulfat oder schließlich Mischungen von 61 (25)% Bleichromat mit 28 (75)% wasserhaltigem Gips. Ein Chromrot enthielt 95% basisch chromsaures Bleioxyd und 5% Bleisulfat.

Nach **Dullo, D. Ill. Gew.-Ztg. 1865, 272** ist es zur Darstellung des chromrotfreien Chromgelbes, also zur Gewinnung von neutralem, chromsaurem Bleioxyd, das frei ist von basischem Salz, erforderlich, die Lösung des chromsauren Kalis nicht mit essigsaurem, sondern mit salpeteraurem Bleioxyd zu fällen. (S. o.)

Über Herstellung von Chromgelb und Chromorange für Zwecke der Papierfärberei siehe **M. Faudel, Zentr.-Bl. f. Papierfabr. 1874, 86.** Man erhält beispielsweise ein gegen Säure, Hitze und Alaunlösung sehr beständiges Chromorange durch Fällung einer Lösung von 10 Tl. Bleizucker in 10 Tl. heißem Wasser mit einer Lösung von 3,8 Tl. Kaliumbichromat in 10 Tl. heißem Wasser. Dieser zweiten Lösung fügt man noch 3,6 Tl. krystallisierter Soda zu. Ein sehr rotstichiges Orange erhält man ebenso aus 10 Tl. Bleizucker, 5 Tl. Wasser und 24 Tl. Lauge mit 2,3 Tl. Kaliumbichromat, 2 Tl. Wasser und 8 Tl. ebenfalls 11 gräd. Lauge. Weitere Vorschriften finden sich im Original.

Ein schönes weiches und wohlfeiles Chromrot wird nach **Runge** aus salzsaurem Blei auf nachstehende Weise erhalten: 60 T. Kochsalz, 448 T. Bleiglätte und 500 T. Wasser werden 4 Tage unter öfterem Wasserzusatz gerührt, worauf man zu dem entstandenen Gemenge von Chlorblei und Bleioxyd 151 Tl. Kaliumchromat zusetzt und das gebildete Chromrot erschöpfend auswäscht. Durch Abänderung der Mengenverhältnisse gelangt man zu anderen Nuancen. **(Polyt. Notizbl. 1853, 12.)**

Zur Herstellung von Chromrot erhitzt man gepulvertes Chromerz mit 3 Tl. Chilisalpeter gemischt mehrere Stunden auf Weißglut. Die erkaltete Masse wird mehrmals ausgelaugt, bis auf $^1/_4$ eingedampft und heiß mit einer konzentrierten Bleizuckerlösung so lange vermischt, als ein roter Niederschlag erscheint. Zur Darstellung von Chromgelb wurde ebenso gepulvertes Chromerz jedoch mit 2 Tl. Chilesalpeter gemischt, geglüht, die erkaltete Masse ausgelaugt und mit Bleizuckerlösung niedergeschlagen. **(Polyt. Notiz-Bl. 1848, 97.)**

Zur Herstellung von Chromfarben behandelt man frisch gefälltes Bleisulfat nach **F. P. 429 895** mit löslichen Chromverbindungen.

Chromrot (Persisch Rot) wird nach **A. Prinvault, Dingl. Journ. 220, 259,** auf nassem Wege folgendermaßen dargestellt: Man erhält zunächst durch Digerieren von neutralem kohlensaurem Bleioxyd mit einer 2 proz. kalten, wässerigen Lösung von neutralem chromsaurem Kali (2 Äqu. Blei auf 1 Äqu. Chromat) einen krystallinischen Niederschlag von basisch chromsaurem Bleioxyd, wäscht diesen aus und behandelt ihn mit 4% seines Gewichtes einer Lösung von 1 Tl. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,842 in 100 Tl. Wasser, dann neutralisiert man vorsichtig mit einer verdünnten Sodalösung um die Reaktion nicht bis zur Bildung von Chromgelb fortschreiten zu lassen,

und erhält schließlich auf diese Weise ein bald zinnoberrot werdendes Gemenge von schwefelsaurem und zweibasisch-chromsaurem Bleioxyd in der Menge des ursprünglich angewendeten kohlensauren Bleioxydes. Statt der Schwefelsäure kann man auch Salpeter- oder Essigsäure verwenden.

Über Herstellung des Chromrotes siehe auch Farbenztg. 1908, 938.

Zur Herstellung von Farben läßt man z. B. auf die Bleiverbindung eines basenaustauschenden Körpers, hergestellt durch einviertelstündiges Erhitzen eines auf schmelzflüssigem Wege hergestellten Zeoliths mit einer 10% Bleinitratlösung und Auswaschen des entstandenen Körpers, eine Kaliumchromatlösung einwirken und erhält so je nach dem Arbeiten in der Kälte oder Hitze oder je nach dem Bleigehalt Chromgelb von verschiedenen Nuancen. Die erhaltenen Farben stehen trotz ihres geringen Gehaltes an Farbstoff wegen der äußerst feinen Verteilung des Farbkörpers den reinen Farben in keiner Weise nach. In analoger Weise kann man Teerfarbstofflacke herstellen. **(D. R. P. 285 882 u. 285 883.)**

Elektrolytische Gewinnung von Bleichromat nach **D. R. P. 91 707**: Man arbeitet mit einer 1,5proz. wässerigen Lösung von 80 Tl. Natriumchlorat und 20 Tl. Natriumchromat, mit Weichbleianoden und Hartbleikathoden, einer Stromdichte von 0,5 Amp./qdm, fügt während der Elektrolyse vorsichtig Wasser und Chromsäure zu und erhält je nachdem, ob der Elektrolyt neutral oder schwach sauer ist, das neutrale bzw. saure Salz. Vgl **D. R. P. 230 826**: Gewinnung schwerlöslicher Metallsalze durch Elektrolyse.

Zur Herstellung von Chromgelb löst man das Blei elektrolytisch, fällt das Bleioxydhydrat aus und setzt es mit Chromaten oder Bichromaten und den sonstigen üblichen Mitfällungs- oder Lösungsmitteln (Natriumsulfat, Essigsäure) in der Kälte um. Das Bleioxydhydrat läßt sich auf diesem Wege aus Bleinitrat oder -acetatlösungen mit Bleianoden billig und rein herstellen. **(D. R. P. 117 148.)**

Die elektrolytische Erzeugung von Bleichromat vollzieht sich auch wie jene des Bleiweißes nach **A. P. 871 161.** Die Umwandlung des Bleioxychlorides in Bleichromat geschieht durch Behandlung mit einer Mischung von Natriumchromat und -bichromat, die man durch Vermischen des elektrolytisch gebildeten Natriumhydrates mit einer Lösung von chromsaurem Alaun erhält. Überschüssiges Natriumhydrat gibt dann Chromhydrat, das, mit Kochsalz vermengt und elektrolysiert, wieder ein Gemenge von Natriumchromat und -bichromat liefert. **(A. P. 871 162.)**

Das Chromgelb bildet auch die Grundlage für alle olivgrünen Mineralfarben, die man durch Vermischen dieses Farbstoffes mit verschiedenen Mengen Pariserblau unter Zusatz von Weiß, Englischrot, Ocker, Schwarz oder Umbra herstellt. Die Natur dieser Zusätze bedingt natürlich in erster Linie die Haltbarkeit der Farbtöne, da der Zusatz eines wenig lichtechten Stoffes bei Anstrichen im Freien naturgemäß die lichtechten Grundtöne zum Vorschein bringt, wodurch die Nuancen weitgehende Änderungen erfahren. (D. Mal.-Ztg. [Mappe] 31, 165.)

724. Chrom-Mischmineralfarben.

Über die Fabrikation der Zinkgrüne (Gemische von Zinkchromat und Berlinerblau), ihre besonders guten Eigenschaften als Leinölfarben und ihre Unverwendbarkeit für Wasser-, Öl- und Spritlacke siehe **Farbenztg. 20, 1256.**

Nach Farbenztg. 1908, 618 erhält man ein blaustichiges Zinkgrün aus 50 kg Zinkoxyd, 21 kg 66 gräd. Schwefelsäure, 48 kg Kaliumbichromat und der entsprechenden Menge des Farbstoffes „Stahlblau" (Abart des Berlinerblaus), während eine weniger blaustichige Nuance je 2 kg Schwefelsäure und Bichromat mehr und statt des Stahlblaus ev. Pariserblau enthält. Die Farbe wird am besten bei 60° getrocknet.

Der sog. grüne Zinnober wird nach A. Vogel, Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1532 hergestellt durch Fällung einer Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure und Wasser unter Zusatz einer Lösung von Kaliumbichromat mit einer Bleizuckerlösung. Der Niederschlag ist je nach den Mengenverhältnissen hell-saftgrün bis tiefblaugrün. Man kann, um das Blei zu vermeiden, Chlorbarium oder zur Herstellung eines besonders leuchtenden grünen Mineralfarbstoffes auch salpetersaures Wismutoxyd verwenden. Vgl. **Fröhlich, Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 751.**

Zur Herstellung von Chromgrünersatz löst man am einfachsten nach **Elsner**, Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 151** Eisenchlorid und essigsaures Bleioxyd in Wasser und gießt diese Lösung in eine wässerige Lösung von gelbem Blutlaugensalz und chromsaurem Kali, wäscht den grünen Niederschlag erschöpfend aus und trocknet ihn.

Bei der Fabrikation dieser Chromgrüne ist es zweckmäßig, das Berlinerblau, um es möglichst frei von schädlichen Eigenschaften zu erhalten, im eigenen Betriebe nach Angaben, wie sie in **Farbenztg. 21, 298** gemacht sind, selbst herzustellen, ferner auf sorgfältigste Darstellung des Bleichromates Wert zu legen und vor allem die Chromgelbfällung unter Ausschaltung von Schwefelsäure mit einem Überschuß an Bleizucker zu vollziehen. Man fällt am besten mit Tonerdesulfat und verwendet als Substrat entweder Schwerspat, der mit Salzsäure vorbehandelt wurde, oder billiger noch, den in großer Reinheit erhaltbaren Gips, der seiner günstigen Eigenschaften wegen überhaupt mehr als Farbträger herangezogen werden sollte.

Die reinsten Farbstoffe der Chromgrünreihe bezeichnet man als Seidengrüne. Die Herstellung dieser Pigmentfarben, deren Reinheit in erster Linie von der Güte des Chromgelbs abhängt, ist in Farbe und Lack 1912, 224 beschrieben. Man stellt zuerst durch Fällung einer Bleizuckerlösung mit Natriumbichromat mit Zusatz von schwefelsaurer Tonerde unter besonderen, genau

beschriebenen Bedingungen das reine Chromgelb her und verwendet als Blau ausschließlich Pariser- oder Berlinerblau, nicht aber Stahl- oder Miloriblau, da diese Sorten das Grün zu matt machen. Besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert auch der Trockenprozeß.

Das unter dem Namen Sideringelb bekannte basisch-chromsaure Eisenoxyd, das sich nicht nur zur Herstellung von Aquarell- und Ölfarben, sondern auch als Zusatz zu Wasserglasanstrichen eignet, wird nach **V. Kletzinsky, Dingl. Journ. 207, 83** hergestellt durch Fällung einer heißgesättigten Lösung von 433 Tl. krystallisiertem Eisenchlorid (enthaltend 325 Tl. wasserfreies Salz) mit einer kochenden Lösung von 1473 Tl. Kaliumbichromat in Wasser. Die Farbe ist luft-, licht- und wasserecht und gibt in passenden Gemengen mit Ultramarin ein leuchtendes schönes Grün.

Über Herstellung des chromsauren Eisenoxyds, das gegenüber dem chromsauren Bleioxyd als Farbstoff den Vorteil hat, durch schwefelwasserstoffhaltige Luft nicht angegriffen zu werden, aus einer Lösung von neutralem chromsauren Kali und einer mit Salzsäure angesäuerten Eisenchloridlösung siehe **R. Kayser, Dingl. Journ. 216, 286.** Die Zusammensetzung des Farbstoffes entspricht der Formel $(CrO_4)_3Fe_2$.

Zur Herstellung von gelben Eisenchromfarben läßt man nach **D. R. P. 140 135** Eisenoxydverbindungen auf Chromsäure oder deren Salze in alkalischer Lösung einwirken. Diese Farben lassen sich nach **D. R. P. 146 851** mit blauen Farben (Pariserblau, Ultramarin) mischen und dienen dann zu grünen Farbanstrichen, die den Chromgrünen durch ihre Ungiftigkeit und Lichtechtheit überlegen sind.

Über die Herstellung der Eisenchromfarben siehe ferner **Farbe und Lack 1912, 278.**

Das fast ausschließlich in der Porzellanmalerei angewendete, lichtbeständige Zinn- oder Mineralviolett wird nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 85** hergestellt durch Erhitzen von Zinnoxyd mit 2% Chromoxyd.

Die in der keramischen Industrie vielfach verwendete Pinkfarbe [570] läßt sich nach Gentele, Lehrb. d. Farbenfabr. Braunschw. 1860, 276 auch als Malerfarbe verwenden, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Zinnoxyd mit einer Lösung von Kaliumbichromat fällt, den Niederschlag mit Kreide- und Quarzpulver vermengt und die gelb gefärbte Masse scharf glüht. Das zusammengesinterte dunkelrote Produkt wird dann gemahlen, nochmals geglüht, schließlich wieder gemahlen, gewaschen und getrocknet.

Früher stellte man das Zinkgelb aus chromsauren Salzen und Zinksulfat oder -chlorid her. In dem Maße, als die Zinkweißfabrikation sich zur Großindustrie entwickelte, trat die Fabrikation des gelben Zinkfarbstoffes aus Zinkoxyd in den Vordergrund und ist heute die allgemeine Gewinnungsmethode. Der Farbstoff ist ein äußerst zartgelbes Produkt von hervorragender Reinheit, wenn man vom reinsten Zinkweiß (Grünsiegel) ausgeht, doch spielen neben der Reinheit der Materialien auch Temperatur und Konzentration der Lösungen eine bedeutende Rolle. **(Farbenztg. 18, 1342.)**

Ein unter dem Namen Steinbühlergelb oder gelbes Ultramarin bekannter Chromfarbstoff, der aus chromsaurem Baryt besteht und identisch ist mit dem Barytgelb, läßt sich nach **L. Pappenheim, Dingl. Journ. 154, 76** imitieren durch Auswaschen und Trocknen des durch Fällung einer Kaliumbichromatlösung mit Chlorcalcium erhaltenen Niederschlages.

Einen zwar teueren und wenig deckenden, jedoch außerordentlich licht-, säure- und laugenbeständigen Farbstoff, das Grünblauoxyd, erhält man nach **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1860, 284** durch Glühen von 40 Tl. Tonerdehydrat, 30 Tl. Kobaltoxydul und 20 Tl. Chromoxyd in einer oxydierenden Atmosphäre. Ohne Chromoxyd, also durch Glühen beispielsweise von 3 Tl. Tonerdehydrat und 1 Tl. kohlensaurem Kobaltoxydul wird ein reiner, dem Thenardschen Blau [719] ähnlicher blauer Farbstoff erhalten.

Zur Gewinnung von künstlichen Ockerfarben leitet man nach **D. R. P. 25 143** solange Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von Chlorblei, Bleioxyd mit etwas Salpetersäure, Alaun, Kaliumbichromat und Wasser, bis der gewünschte Farbton vom hellsten Ockergelb bis zu Umbra erreicht ist.

Die Herstellung brauner Kupferfarben (Hatchetbraun, d. i. Ferro-Kupfer-Cyankalium, Kupferbraun aus 2 Tl. Kupfervitriol und 1 oder 2 Tl. Magnesiumsulfat bzw. Alaun, Chromkupferbraun aus 10 Tl. Kaliumbichromat, 13,5 Tl. Kupferchlorid und der wässerigen Lösung von 10 Tl. Krystallsoda) ist in **Farbe und Lack 1912, 97** beschrieben. Das Chromkupferbraun ist eine beständige, gut deckende Malerfarbe, die beim Glühen schwarz wird und dann nach dem Erkalten einen grünlich-braunen Ton zeigt.

Über die Herstellung von Chromoxyd-Kupferoxyd und Chromoxyd-Manganoxydul, als in der Öl- und Porzellanmalerei verwendbare braune Farben, siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1658.**

725. Eisenoxyduloxydfarben.

Zur Gewinnung von als Malerfarbe und für pharmazeutische Zwecke verwendbarem Eisenoxydul aus Kiesabbränden mahlt man diese in gesiebtem Zustande zusammen mit Eisenpulver und glüht das Gemenge unter Luftabschluß. Die Menge des Eisenzusatzes hängt von dem Gehalt der Abbrände an Eisenoxyd und -oxyduloxyd ab, die zwar beide durch das Eisen zu Eisenoxydul reduziert werden, jedoch bei verschieden hohen Temperaturen. Das so erhaltene technisch reine Produkt wird für pharmazeutische Zwecke in verdünnter Schwefelsäure gelöst und

mit Natronlauge gefällt, worauf der Niederschlag getrocknet und mit Eisen reduziert wird. Wenn in den Abbränden nur geringe Mengen Kieselsäure und Schwefeleisen vorhanden sind, so kann man sie zur Herstellung von als schwarze Malerfarbe verwendbaren Eisenoxydul heranziehen. **(D. R. P. 86 589.)**

Zur Gewinnung von Eisenoxyduloxyd mit eisenfreiem Salmiak als Nebenprodukt dampft man die in den Verzinkereien beim Reinigen des Eisenblechs mittels Salzsäure erhaltenen Eisenchlorürlösungen mit Eisenabfällen zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, filtriert, sättigt die Lösung teilweise mit Ammoniak, leitet einige Zeit Luft durch, kocht (evtl. unter Druck) aus und fügt abermals etwas Ammoniak hinzu. Es fällt feinpulveriges schwarzes Eisenoxyduloxyd, das als Malerfarbe und für verschiedene technische Zwecke verwendet werden kann, und zugleich erhält man aus dem Filtrat nach der Konzentration Salmiak in krystallisiertem Zustande. **(D. R. P. 121 744.)**

Zur Herstellung eines anderen Eisenoxyduloxydes, das wie das bekannte braune Fe_3O_4 ebenfalls amorph und magnetisch, jedoch im feuchten Zustande gegen den Luftsauerstoff unempfindlich und gegen verdünnte Säuren sehr beständig ist, erhitzt man eine Lösung von 21 Tl. Eisenvitriol in 220 Tl. Wasser mit 22 Tl. 20proz. Ammoniak zum Kochen und fügt allmählich eine Lösung von 2,55 Tl. Salpeter zu. Man erhält so oder nach einem von **A. Kaufmann** in **Z. f. Elektrochem. 7, 733** beschriebenen elektrolytischen Verfahren ein tiefschwarzes, als Druckfarbe verwendbares Eisenoxyduloxyd.

Zur Herstellung von farbechtem, blauschwarzem Eisenoxyduloxyd dampft man Eisenchlorür- oder -sulfatlauge nach D. R. P. 183118 mit Eisenabfällen zur Trockne, sättigt die mit Wasser zu einer 10,5 gräd. Lauge aufgenommene Masse zu 2/3 mit Ammoniak, oxydiert durch Einleiten von Luft und erhitzt die gelbe Masse im geschlossenen Kessel unter Einleiten des noch fehlenden Drittels des Ammoniaks zum Sieden, wobei bald Schwarzfärbung eintritt. Man leitet noch kurze Zeit Luft ein, fügt etwas Ammoniak zu und filtriert. Gegenüber dem Verfahren des **D. R. P. 121 744** erhält man hier, ohne die Laugen eindampfen zu müssen, einen schöneren, tief schwarzblauen, haltbaren Farbton.

Zur Gewinnung von schwarzem Eisenoxyduloxyd fällt man eine Ferrosalzlösung mit Soda und oxydiert das gefällte Eisenoxydul mittels eingeleiteter Luft nur soweit, daß das Verhältnis von Oxydul- zu Oxydeisen innerhalb der Grenzen 1 : 0,8 bis 1 : 1 liegt. Dieses Produkt wird dann an der Luft bei niedriger Temperatur getrocknet. Geht man in dem Verhältnis von Oxydul- zu Oxydeisen bis zu 1 : 2, so wird vorteilhaft unter Luftabschluß oder im Vakuum getrocknet. Man erhält billige schwarze Druckfarben, die als Ersatz für gewisse Rußsorten dienen. **(D. R. P. 182 221.)** Nach **Zusatz D. R. P. 189 944** fällt man eine Ferrosalzlösung zur Herstellung von schwarzem, submagnetischem Eisenoxyduloxyd mit Soda oder Ätzlauge und oxydiert das gefällte Eisenoxydul nur so weit, bis Oxydul- und Oxydeisen im Verhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 2 vorhanden sind. Die in diesem Verhältnis gewonnenen Farbstoffe kann man als trockene, gefällte, schwarze submagnetische Ferro-Ferrioxyde bezeichnen, da in ihnen das Verhältnis des Oxydul- zum Oxydeisen größer ist als der Formel $FeO \cdot Fe_2O_3$ entspricht.

Den im Laufe der Zeit braungewordenen Farbstoff aus Eisenoxydulhydrat kann man in der Weise wieder regenerieren, daß man ihn mit Öl, besonders Baumwollsamenöl auf so niederige Temperatur erhitzt, daß sich die Eisensubstanz nicht wesentlich verändert. Zur Ölfarbenherstellung kann man das braune Hydrat direkt mit dem betreffenden Lacköl, z. B. Leinöl, so lange erhitzen, bis es schwarz ist und nun wie üblich weiter behandeln oder auch den schwarzen Farbstoff selbst gewinnen, wenn man das Öl mit einem Lösungsmittel herauslöst und vom schwarzen Eisenoxydulhydrat filtriert. **(D. R. P. 236 717.)**

Zur Unschädlichmachung saurer Grubenwässer und zur gleichzeitigen Gewinnung eines fein verteilten Eisenpigmentes fällt man die Grubenwässer mit Calciumcarbonat, filtriert den die basischen Eisensulfate enthaltenden Niederschlag und erhitzt ihn auf Temperaturen zwischen 100—200°. **(A. P. 1 251 564.)**

726. Eisenoxydfarben.

Deutschl. Eisenoxyd (natürl. und künstl.) Ocker 1/2 1914 E.: 71 169; A.: 62 398 dz.
Deutschl. Eisenoxyd (künstl.) 1/2 1914 E.: 6876; A.: 3838 dz.

Das unter den verschiedensten Namen seit langer Zeit bekannte, vielfach verwendete Eisenoxydrot entsteht ganz allgemein aus eisenhaltigen Naturprodukten oder Verbindungen durch Glühen bei Luftzutritt. Je nach der Art des Ausgangsmateriales erhält man dann reines Fe_2O_3 oder sein Gemenge mit anderen Stoffen. Ein caput mortuum des Handels setzt sich z. B. zusammen aus rund 75 Tl. Eisenoxyd, 13 Tl. Tonerde, 3 Tl. Magnesia, 1 Tl. Kalk, 1 Tl. Kieselsäure, 1 Tl. Wasser und 5 Tl. Schwefelsäure, als SO_3 berechnet.

Nach D. R. P. 393 werden Eisenabfälle zur Herstellung von Mineralfarben zunächst durch abwechselnde Behandlung mit Luft und Wasser in Eisenoxydhydrat übergeführt, das für sich getrocknet schon als gelbe Farbe verwendbar ist und das durch Glühen bei Luftzutritt in das rote Eisenoxyd, bei Luftabschluß und Gegenwart von Kohle in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeführt wird. Braun entsteht durch teilweise Desoxydation dieser Farben. Die nach diesem Verfahren hergestellten Eisenfarben müssen recht teuer gewesen sein, da, abge-

sehen von dem komplizierten Verfahren, 30 000 kg Späne zur Herstellung von 1000 kg fertigem Farbstoff nötig waren.

Die Umwandlung dieser Eisenoxydhydrate in Mineralfarben der verschiedensten Art, beruhend auf dem Verlust des Hydratwassers der Salze bei verschiedenen Temperaturen ist in **Tonind.-Ztg. 1879, 378** beschrieben. Vgl. auch **E. P. 1281/78** und ferner **L. Wöhler und C. Condera** (**Ref. in Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1908, 301**).

Wird ein zweckmäßig ständig gerührtes Gemenge von 110 Tl. gelbem Ocker und 5 Tl. Kochsalz lange Zeit der Kirschrotglut ausgesetzt, so erhält man eine schöne braune Eisenoxydfarbe. Die Dauer des Erhitzens in einer verschlossenen gußeisernen Retorte und die des Abkühlens hat großen Einfluß auf den Farbton. **(Dingl. Journ. 218, 87.)**

Auch durch Glühen des eingedampften Rückstandes einer Lösung von 704 Tl. schwefelsaurem Eisenoxyd, 1000 Tl. Kupferchlorid und 1678 Tl. Kochsalz in Wasser wurde das englische Rot hergestellt. **(D. R. P. 9565.)**

Auf Grund einwandfreier Untersuchungsergebnisse stellten **L. Wöhler** und **C. Condrea** fest, daß die verschiedenen Farben des Eisenoxydes ausschließlich eine Erscheinung der Korngröße sind. Diese durch hohes Erhitzen von Eisenoxyd mit 2—6% Kochsalz während verschieden langer Dauer erhaltenen gelben, braunroten, braunen bis violetten Nuancen lassen sich mit anderen Salzen (Natriumsulfat, Calcium- und Kaliumchlorid, Borax) in gleicher Weise erzeugen und führen sämtlich zu violettem chlorfreiem, reinem Eisenoxyd, wobei 6% Salzzusatz für die tiefste Färbung als Minimum festgestellt wurden. Auch die Geschwindigkeit der Abkühlung der mindest auf den Schmelzpunkt des zugesetzten Salzes erhitzten Masse ist ebensowenig von Einfluß, wie die Art des umgebenden Gasmediums. Durch verschieden weitgehende Körnung der Masse, auch unter dem Mikroskop, wurde die Überführung der violetten und braunen Farbe in das gelbrote Ausgangsmaterial vollzogen und damit durch Nachahmung des technischen Prozesses des kombinierten Zerreibens und Schlämmens bewiesen, daß nur die Korngröße die Färbung des betreffenden Produktes bewirkt. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 480.)**

Nach gelegentlichen Angaben von **Jurisch** ist jedoch der maßgebende Faktor zur Erzielung bestimmter Färbungen des Eisenoxydes die Regelung des Luftzutrittes zu den Brennmuffeln und ferner die Menge und Art der während des Brennens bewirkten Wasserberieselung.

Zur Herstellung von rotem Eisenoxyd mischt man nach D. R. P. 78 639 Eisenvitriol mit **annähernd dem gleichen Gewicht** Magnesiumsulfat und röstet in dem Maße als die Schwefel**säure abgespalten wird bei einer niedrigeren Temperatur als bisher üblich war.**

Verfahren und Vorrichtung zum Calcinieren von Eisensulfat zur Herstellung von Pigmenten nebst gleichzeitiger Nutzbarmachung der freiwerdenden schwefligen Säure sind in **E. P. 1281/1878** beschrieben.

Zur Herstellung von Eisenoxyd preßt man nach **D. R. P. 113 706** Krystalle von Eisensulfat zu Ziegeln, läßt sie einige Tage an der Luft liegen, bis sie beim Anschlagen hell erklingen, und röstet sie sodann, je nach der gewünschten Nuance zwischen 600 und 1200°; hierbei beginnt das Salz in seinem Krystallwasser zu zerfließen und es entsteht ein poröser Eisenoxydstein, der gepulvert die Malfarbe gibt.

Zur Herstellung von Eisenfarben behandelt man aromatische Nitrokörper und Phenole (Nitrobenzol, Nitrophenol, Nitronaphthalin usw.) nach **D. R. P. 143 517** mit einer überschüssigen wässerigen Lösung von Eisensulfat und Eisenspänen in der Wärme. Man erhält so neben dem Reaktionsprodukt eine Mischung basischer Eisensulfate, die in einem geschlossenen Ofen auf 180—250° erhitzt, wertvolle Farben geben. Das Reaktionsprodukt selbst wird in der Hitze oxydiert und es bildet sich je nach der Menge des zur Reduktion verwendeten Eisensalzes rot- bis dunkelbraunes Eisenperoxyd in feiner Pulverform. Ein Eisenhydrat aus 150 kg Eisensulfat und 180 kg Gußstahlspänen gibt ein dunkelbraunes Produkt, während bei Verwendung von 200 kg Eisensulfat und 180 kg Drehspänen ein hellrotbraunes Endprodukt resultiert.

Zur Herstellung roter, orange gefärbter oder violetter Eisenfarben erhitzt man nach **D. R. P. 192 485** Eisenvitriol mit einer zur Bindung der Schwefelsäure genügenden Menge Calcium- oder Magnesiumoxyd; bei 200° entsteht Eisenoxydul, das bei weiterem Erhitzen rasch in Eisenoxyd übergeht. Der erhaltene rote, leuchtende Farbstoff besitzt hervorragende Deckkraft. Als Verdünnungsmittel setzt man der Reaktionsmasse evtl. feinpulverige Erdalkalisulfate zu, die man beispielsweise durch Einwirken von Kalk auf Bisulfat erhält. Nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens setzt man der Mischung Chlorsalze zu und erhält so violettnuancierte Farben. Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung von Eisenfarben durch Glühen mit Salzen, folgendes Fällen mit Kalkmilch und Calcinieren hat das vorliegende den Vorzug, daß keine Fäll-, Trocken- und Absorptionsvorrichtungen nötig sind, und daß man schon bei niederer Temperatur feurige Farben von großer Deckkraft erhält.

Zur Herstellung eines roten Farbstoffes aus Gruben- oder Vitriolschlamm oder metallurgischen Staub (bestehend aus Silicium, Eisenoxyd, Kohle, Kalk, Tonerde usw.) laugt man das Material mindestens 12 Stunden mit Schwefelsäure, die im Verhältnis 1 : 0,2—1 verdünnt ist, und calciniert dann die erhaltene dünne, breiige Masse 12—13 Stunden im Muffelofen. Man erhält so eine feinflockige Masse, die einen dichten, glänzenden, farbstarken Überzug liefert. Nach dem Zusatzpatent kann man ebenso minderwertigen Hoch- oder Stahlofenstaub behandeln und erhält so ähnliche Produkte wie bei der Verarbeitung der reinen, für diesen Zweck zu teueren, stark eisenhaltigen Puddelschlacke. **(D. R. P. 215 860 und 215 787.)** Siehe auch **F. P. 389 413**;

Eine ähnliche Aufarbeitung des aus den Abwässern von Steinkohlengruben gewinnbaren, trockenen als „coal mine sulphur" bezeichneten Salzes.

Zur Herstellung von Eisenoxydfarben vermischt man nach **D. R. P. 76 686** natürliche oder künstliche Eisenoxyde mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, mahlt fein und glüht. Je nach der Temperatur und Art der Flüssigkeit, die zum Ablöschen des Eisenoxydalkalis verwendet wird, erhält man Eisenoxydhydrate von verschiedenem Wassergehalt und von verschiedenen Nuancen. Letztere werden auch wesentlich beeinflußt durch das Mischungsverhältnis zwischen Eisenoxyd und Alkali und die Dauer und Intensität des Glühens. Man erhält beispielsweise violettes Eisenoxydhydrat durch Ablöschen mit viel heißem Wasser, braunes mit wenig heißem Wasser, gelbes durch Ablöschen mit kalter 30gräd. Alkalilauge, rotes Eisenoxydhyrat durch Ablöschen mit heißer Alkalilauge von etwa 30° Bé. Geglüht verändern diese Hydroxyde bis auf das Violette ihre Farbe, und zwar wird das gelbe dunkelrot und das rote wird schön violett. Nach dem Zusatzpatent glüht man die Eisenoxyde mit Salpeter, führt durch Ablöschen mit heißem Wasser oder Ätzalkalilauge das gebildete Eisenoxydalkali in Eisenoxydhydrat über und glüht dieses nach dem Auswaschen, das zweckmäßig unter Zusatz von etwas Säure erfolgt, abermals. **(D. R. P. 77 114.)** Vgl. **D. R. P. 86 589.**

Zur Herstellung von roter Eisenoxydfarbe fällt man eine Ferrisalzlösung mit einem Alkali- oder Erdalkalicarbonat oder -oxyd und erhitzt die Eisenhydratmasse unter Druck auf etwa 170°, um das Eisenhydrat in die wasserfreie Verbindung zu verwandeln. Man filtriert dann den Kesselinhalt, wäscht das abgepreßte Eisenoxyd und trocknet es in üblicher Weise. Es ist zu bemerken, daß die Gegenwart von auch nur Spuren von Aluminiumhydrat in dem Eisenniederschlag die Entwässerung des Eisenhydrates verzögert, bei größeren Mengen sogar unmöglich macht. **(D. R. P. 87 258.)**

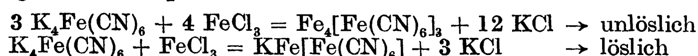
Nach **E. P. 4228/85** wird ein gutes Eisenrot hergestellt durch Rösten des Niederschlages von Eisenchloridlösungen mit Kalkmilch oder mit den gelben Laugen aus Sodarückständen. (Vgl. **D. R. P. 29 966.**)

Nach **E. P. 5618/09** und **21 884/09** werden Eisenoxyde von verschiedenen Farbnuancen hergestellt, durch Calcinieren des Niederschlages, den man erhält, wenn man Kohlensäure und Luft bei etwa 100° (bzw. 112—124°) unter Druck durch eine Mischung von Eisenchlorürlösung und Calciumcarbonat leitet.

Weitere Patente nebst den dazugehörigen Beschreibungen und Auszügen sind in der in **Farbe und Lack 1912,** veröffentlichten Aufsatzfolge über Eisenoxydfarben, beginnend **S. 147,** angegeben.

727. Berliner- und -Turnbullsblau.

Berlinerblau eine Zufallsentdeckung eines Berliners mit Namen **Diesbach** (1704), ist eine Eisencyanfarbe die aus Ferrocyankalium und einem löslichen Ferrisalz entsteht. Ist letzteres im Überschuß vorhanden, so entsteht unlösliches, im Unterschuß oder aus höchstens molekularen Mengen der Komponenten lösliches Berlinerblau:



$$3\ K_4Fe(CN)_6 + 4\ FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\ KCl \rightarrow \text{unlöslich}$$
$$K_4Fe(CN)_6 + FeCl_3 = KFe[Fe(CN)_6] + 3\ KCl \rightarrow \text{löslich}$$

Ebenso entstehen aus Ferricyankalium mit überschüssigem bzw. mit molekularen Mengen Ferrosalz unlösliches bzw. lösliches Turnbullsblau: $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ bzw. $KFe[Fe(CN)_6]$. Schließlich reagieren Ferrosalz und Ferrocyankalium unter Bildung eines weißen Niederschlages, dessen Oxydation zu den verschiedenen Pariser- und Stahlblausorten des Handels führt und auch aus Ferrisalz und Ferricyankalium entstehen über eine braune Lösung nach deren Reduktion blaue Farbkörper.

Über die Zusammensetzung des Berlinerblaus und Turnbullblaus und die Feststellung daß diese blauen Verbindungen aus Ferri- bzw. Ferrochlorid und Ferro- bzw. Ferricyankalium sämtlich untereinander nicht identische Ferrocyanide sind, siehe die umfangreiche theoretische Arbeit von **E. Müller** und **Th. Stanisch** in **Journ. f. prakt. Chem. 1909, 81.** Siehe auch **E. Müller, Chem.-Ztg. 1914, 328** und **Farbenztg. 20, 548.**

Das frisch hergestellte Turnbullsblau ist nicht mit Berlinerblau identisch, sondern in diesem Zustande ein Abkömmling der Ferricyanwasserstoffsäure; es geht erst bei der weiteren Behandlung allmählich mehr oder weniger in Berlinerblau über. **(A. Eibner** und **L. Gerstacker, Chem.-Ztg. 37, 137.)**

Über die Umwandlung von unlöslichem Berlinerblau in unlösliches Turnbullsblau und umgekehrt und über die Einwirkung von Mineralsäuren, Kaliumchlorid und -fluorid auf unlösliches Berlinerblau veröffentlicht **E. Müller,** Versuchsergebnisse in **Journ. f. prakt. Chem. 90, 19.**

Vgl. hierzu den Hinweis von **K. A. Hofmann** in **Journ. f. prakt. Chem. 1909, 150** auf die schon **Skraub** bekannte Tatsache der Identität von löslichem Berlinerblau und Turnbullsblau, erhalten aus 1 Mol. Ferro- bzw. 1 Mol. Ferricyankalium mit 1 Mol. Ferri- bzw. Ferrosalz.

Nach Untersuchungen von **A. Eibner** und **L. Gerstacker** bilden Kali und Wasser in den technischen Cyaneisenblaufarben vom Typus des Berliner-, Stahl-, Milori- und Pariserblaus einen integrierenden Bestandteil, der die Nuance, das Färbevermögen und die relative Zinkweißechtheit bedingt. Bei der Fabrikation dieser Farbstoffe ist demnach ein hoher Kaligehalt zu

erstreben. Näheres auch über Cadmiumgelb, Cadmiumrot und andere Mineralfarbstoffe der Maltechnik in der umfassenden Arbeit in **Farbenztg. 17, 2272, 2310, 2367** und **2420.**

Über Herstellung von Berlinerblau aus Gasreinigungsmasse siehe **D. R. P. 7001** und **E. P. 1418/77. Vgl. Chem.-Ztg. 1878, 145.**

Die Herstellung von Berlinerblau durch Extraktion der Ferrocyanverbindungen aus den Rückständen der Leuchtgasreinigung mit Kalk und ihre Fällung mit einem Eisensalz ist ferner in **E. P. 314/78** beschrieben.

Über Herstellung des Berlinerblaus siehe auch **E. Stock, Farbe und Lack, 1913, 197.**

Nach **D. R. P. 110 097** gewinnt man Berlinerblau aus der vorher vom Schwefel befreiten Gasreinigungsmasse durch Extraktion mit Salzsäure und Ausfällen dieser Lösung mit Wasser. Die Masse wird durch verdünnte Salzsäure (1: 3) vom Eisenoxyd befreit, der Rückstand wird zur Lösung des Berlinerblaus mit konzentrierter roher Salzsäure erwärmt und der Farbstoff aus der salzsauren Lösung durch Wasserzusatz vollständig ausgefällt. Die erhaltene, verdünnte Salzsäure wird zur Extraktion des Eisenoxydes verwendet, ebenso arbeitet man die erhaltenen Eisenchloridlösungen wie üblich auf. Bei Gegenwart von Schwefel wird dieser aus der vorgereinigten Masse durch Abrösten entfernt.

Zur Verarbeitung der bei der Gasreinigung gewonnenen Cyanwaschlauge auf Berlinerblau löst man die in der verbrauchten cyanfreien Gasreinigungsmasse enthaltenen Eisenoxydverbindungen durch Behandlung mit Säure und mischt diese Lösung mit der Cyanwaschlauge, wobei gleichzeitig der Schwefelgehalt in dem vom Eisen befreiten Rückstand bis zu einem die wirtschaftliche Verwertung ermöglichenden Grade angereichert wird. **(D. R. P. 235 006.)** S. a. **Bd. IV [135 ff.].**

Zur Bereitung des Turnbullsblau fällt man eine mit ihrem zehnfachen Gewicht Wasser bereitete Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit einer Lösung von Eisenvitriol und behandelt den entstandenen weißen Niederschlag mit den Lösungen oxydierender Substanzen, bis das Präparat die gewünschte schöne Farbe besitzt. Als Oxydationsmittel dienen doppeltchromsaures Kali, chlorsaures Kali, Eisenoxydsalze, Lösung von Chlorkalk; bei Anwendung von Bichromat fällt gleichzeitig Chromoxyd aus. **(Dingl. Journ. 111, 211.)**

Zur Herstellung von wasserlöslichem Berlinerblau versetzt man nach **Ch. E. Guignet,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1889, 617** eine kochende Lösung von 110 g Ferricyankalium nach und nach mit einer Lösung von 70 g krystallisiertem Eisensulfat, kocht 2 Stunden, filtriert, wäscht bis die Waschwässer beginnen sich stark blau zu färben und trocknet den Rückstand bei 100°. Das Filtrat kann nach Zusatz von weiteren 55 g Ferricyankalium zum zweiten Male gefällt werden, da die Sulfatmenge theoretisch nur der Hälfte jener des Ferricyankaliums entspricht.

Oder: Man löst 217 g Blutlaugensalz in 1 l Wasser auf; ebenso 1 Gewichtsteil festes Eisenchlorid in 10 Gewichtsteilen Wasser; von beiden Lösungen werden gleiche Volumina nach Hinzufügung je des Doppelten des Volumens einer kalten konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Natron vereinigt. Der blaue Niederschlag wird so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser anfängt, sich blau zu färben, worauf man ihn preßt und an der Luft trocknet. Das so erhaltene Produkt ist leicht und völlig in Wasser löslich. **(Polyt. Notizbl. 1866, Nr. 13.)** Durch Erhitzen auf 100° verliert der Niederschlag seinen Wassergehalt und wird dadurch in Wasser unlöslich. Der blaue Niederschlag muß mit destilliertem Wasser (Regenwasser) behandelt werden, weil er durch die Kalksalze des Brunnenwassers zersetzt wird. Die prachtvoll blaue Lösung wurde zur Injizierung anatomischer Präparate und zur Wassermalerei, besonders bei Landkarten verwandt. **(Dingl. Journ. 190, 396.)**

Nach **J. Matuschek, Chem.-Ztg. 1902, 92** erhält man ein wasserlösliches Berlinerblau aus einer Lösung von rotem Blutlaugensalz und Oxalsäure. Man schüttelt gesättigte Oxalsäure- oder Weinsäurelösung mit überschüssigem Berlinerblauteig, filtriert, läßt 2 Monate stehen bis die Flüssigkeit über dem angesetzten Blau völlig farblos geworden ist, filtriert und trocknet. Das Verfahren läßt sich beschleunigen, wenn man die filtrierte Lösung mit 95proz. Alkohol oder mit einer starken Natriumsulfatlösung versetzt. Auch Molybdänsäure soll Berlinerblau in größeren Mengen lösen.

Nach einer Beobachtung von **W. Fresenius** und **L. Grünhut** löst sich das in Äther sonst völlig unlösliche Berlinerblau, wenn es mit Öl oder Ölsäure angerieben wurde, bei Gegenwart dieser Öle in Äther und mehr noch in Chloroform, doch nimmt diese Löslichkeit wieder ab, wenn die Lösung oder das mit ihr imprägnierte blaue Durchschlagpapier längere Zeit aufbewahrt wird. **(N. Erf. u. Erf. 27, 179.)** Vgl. **Farbenztg. 18, 27** und **Dingl. Journ. 190, 396.**

Ein Gemisch gleicher Teile löslichen Berlinerblaus und Indigos liefert ein Blau, das bei künstlichem Licht ebenso getönt erscheint wie bei Tageslicht. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 762.)**

728. Andere Eisen-(Misch-)farben.

Die Fabrikation des Pariserblaus durch Oxydation des weißen, aus Eisenvitriol- und Blutlaugensalzlösung erhaltenen Niederschlages mit Chlor in Königswasser, mit Eisenchlorid, mit Manganchlorid (salzsaures Manganoxyd), oder durch Behandlung mit einer Lösung von Chromsäure, beschreibt **Habich** in **Dingl. Journ. 138, 295.**

Ein Berlinerblau von hervorragender Schönheit und Lebhaftigkeit des Tones erhält man durch Fällung einer Pinksalzlösung mit gelbem Blutlaugensalz. Diese Methode wurde früher auch zur gleichzeitigen Verwertung von Weißblechabfällen vorgeschlagen, denen man das Zinn entzog, um es mit Blutlaugensalz in das leuchtende blaue Ferrocyanzink umzuwandeln. (**E. Donath, Dingl. Journ. 253, 206.**)

Zur Herstellung grüner Mischfarben leitet man nach **R. Wagner, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 152** Schwefelwasserstoffgas in eine wässerige Lösung von gelbem Blutlaugensalz, Eisen- und Cadmiumchlorid. Das Eisensalz wird zu Chlorür reduziert, es bildet sich Turnbullsblau, das mit dem gleichzeitig entstandenen gelben Schwefelcadmium gemischt als grüner Farbstoff ausfällt.

Nach **D. R. P. 88 792** erhält man eine grüne Farbe durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösungen von 15 Tl. Oxalsäure und 1 Tl. gelbem Blutlaugensalz bis die dunkelblaue Trübung meergrün wird, dann gießt man das Ganze in eine kalt gesättigte Lösung von 15 Tl. Eisensulfat, schüttelt durch, filtriert und trocknet. Die Nuance des grünen Farbstoffes schwankt zwischen Blau- und Gelbgrün, je nach der Erhitzungsdauer der ersten Lösung. Einen sehr dunklen, grünen Farbstoff, der vielfach zum Abtönen von Wagengrün dient, erhält man durch Behandlung von Pariserblau bei Gegenwart oder Abwesenheit von Schwerspat mit Salpetersäure.

Das sog. Pelouzesche Grün entsteht nach **Messner, Zeitschr. f. anorg. Chem. Band 9, 126** durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz. Dieses Berlinergrün ist zwar beständiger gegen Chlor und Salzsäure als Berlinerblau, besitzt jedoch keine große Lichtechtheit, so daß man zur Erzielung gelber Farbtöne für die Maltechnik meistens Berlinerblau mit Chrom- oder Zinkgelb mischt.

Nach **R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1872, Nr. 7** erhält man ein beständiges, schönes, allerdings nicht kalkechtes Blau, durch Versetzen einer über Glaswolle filtrierten Lösung von metallischem Antimon in Königswasser mit verdünnter Blutlaugensalzlösung solange, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der Farbstoff ähnelt dem Ultramarin und gibt mit Chromgelb oder Zinkgelb eine dem Schweinfurtergrün ähnliche, jedoch bedeutend ungiftigere Farbe.

Dieses Böttgersche Antimonblau enthält übrigens nach den Untersuchungen von **C. Kraus, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1878, 172** kein Antimon und man kann es auch durch Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit Salzsäure allein gewinnen, wobei natürlich wegen der sich entwickelnden Blausäuredämpfe größte Vorsicht angewendet werden muß. Das Antimon (als Brechweinstein zugesetzt) befördert die Bildung des blauen Farbstoffes ebenso wie der Zusatz z. B. einer Quecksilbersalzlösung. Der Farbstoff ist jedenfalls zur Klasse der Berlinerblau-Farbstoffe zu zählen.

Zur Herstellung eines blutroten Eisenrhodanid-Pigmentfarbstoffes verfährt man in der Weise, daß man zu einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid und Schwefelcyankalium in Äther eine ätherische Harzlösung hinzufügt, gut umschüttelt und durch Wasserzusatz fällt. Nach einigen Stunden hat sich fast die ganze blutrote Eisenverbindung mit dem Harzniederschlage vereinigt. Der im Wasserbade getrocknete und hierauf feingepulverte Niederschlag ist völlig wasserunlöslich. (**Dingl. Journ. 181, 284.**)

Das unter dem Namen Montanit im Handel befindliche Metallfarbpräparat, das auch Malzwecken dienen kann, ist feinstgemahlener Spateisenstein bzw. Sphärosiderit oder Weißeisenerz, also Eisencarbonat. (**D. R. P. 75 788.**)

Einen lebhaft rotbraunen Mineralfarbstoff erhielt **Salvétat** durch Erhitzen des durch Fällung einer Lösung von 280 g Eisen und 330 g Zink in Salzsäure mit Soda erhaltenen gewaschenen Niederschlages auf dunkle Rotglut. Durch Veränderung der Mengenverhältnisse oder durch Zusatz von Nickel-, Kobalt- oder Mangansalzen konnte die Nuance entsprechend verändert werden. (**Polyt. Zentral.-Bl. 1860, 926.**)

Zur Herstellung von Farbstoffen durch Rösten eisenhaltiger Mineralien röstet man Titaneisenerz- oder Ilmenitpulver unter Luftzutritt bei so niedriger Temperatur (etwa 500°), daß das Pulver weder sintert noch zum Teil schmilzt, und verreibt den rötlichen Staub wiederholt mit frischem Wasser zu einem feinen Schlamm, der je nach Dauer und Grad der Erhitzung verschieden gefärbt ist und in dieser Form den Farbstoff darstellt. Um das ganze Röstprodukt in Farbpulver überzuführen und die Abscheidung zu erleichtern, empfiehlt es sich dem Anreibwasser eine kleine Menge einer löslichen Säure, Base oder eines Salzes zuzufügen. Das Pulver ist nicht nur als Malerfarbe, sondern auch als Polierpulver verwendbar und kann im Farbton verändert werden, wenn man ihm andere Körper, z. B. Kochsalz oder Bariumoxyd zusetzt. (**D. R. P. 242 271.**)

Nach **E. P. 10 368/11** erhält man ein gelbes Pigment, wenn man titanhaltige Eisenerze (besonders Ilmenit) mit Schwefelsäure röstet und während des Röstprozesses Luft, Dampf, schweflige Säure oder ein anderes Gas einbläst.

Venezianer Rot wird nach einem Ref. i. **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1904, 386** hergestellt durch Zusammenschmelzen von Bleisuperoxyd oder Mennige mit entwässertem Ferrosulfat.

Ocker, Erdfarben, Schwärzen, Ruß.

729. Ocker, Silicat- und Erdfarben.

Deutschl. Ocker-(erden-) 1/2 1914 E.: 5193; A.: 3325 dz.
Deutschl. Umbra, (gebrannte Erden) 1/2 1914 E.: 8119; A.: 85077 dz.

Die natürlichen Ockerarten sind lehmartige, feine Gemische von Sand (Kieselsäure) und Eisenoxyd, deren mehr oder weniger großer Mangangehalt den roten, gelben bis braunen Farbgrundton abändert. Nach einer Reihe von Analysen, die **M. Sirot** und **G. Joret** ausgeführt haben, wird die gelbe Farbe des Ockers durch Eisenoxydhydrat, die rote durch wasserfreies Eisenoxyd und die braune durch letzteres zusammen mit Manganoxyd hervorgerufen. Den gewöhnlichen gelben Ockern des Handels werden nur die sandigen Verunreinigungen entzogen, während man bessere Qualitäten durch Schlämmen, Mahlen und weitere Behandlung erzeugt. Roten Ocker erhält man durch Brennen des gelben, während die braunen Ocker Naturprodukte sind und ebenfalls je nach ihrer Qualität verschieden gereinigt werden. Im Handel gibt es 20—25 Varietäten. Aus 1 cbm Rohocker, der etwa 2150 kg wiegt, gewinnt man 1000 kg Handelsocker mittlerer Qualität (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 63.**)

Über die Aufbereitung des Rohockers unter Vermeidung des Raum und Kraft verschwendenden Kollerganges in einer Brecheranlage, weiter über das Sortieren, Sieben, Mahlen und Mischen siehe **K. Wachwitz, Farbenztg. 21, 783 und 807.**

Vgl. die Beiträge zum chemischen Studium des Ockers von **M. Sirot** und **G. Jorret** in **Bull. de la Soc. d'encour. 119, 768.**

Über die Einwirkung von Hitze auf Ockerarten und die Unterschiede in den Farbenübergängen von Gelb in Orangerot bis Braunschwarz bei den verschiedenen feingemahlenen Sorten siehe das Referat über eine Arbeit von **A. Bouchonet** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1448.**

Ockerfarben sind übrigens nur dann echt, wenn man ihnen den zuweilen anhängenden Kalk entzieht und wenn sie nicht, was häufig geschieht, z. B. durch Curcumaextrakt geschönt werden.

Zur Herstellung gelber bis brauner Farbkörper aus Schwefeleisen geht man auf Grund der Erwägung, daß zwischen dem gut deckenden roten Eisenoxyd und den nicht deckenden wasserreichen Hydroxyden wasserärmere, ockerartige, gelbe Hydrate vorkommen müssen, von diesen aus, behandelt also hydratisches Schwefeleisen bei Gegenwart von Feuchtigkeit mit Luft und entschwefelt die Produkte evtl. auf nassem Wege. Der Farbkörper übertrifft an Intensität, auch wenn er noch Schwefel enthält, den natürlichen Ocker, doch ist es wegen der Reinheit des Farbtones wichtig, von reinem Material, am besten von roher, von den Cyanverbindungen befreiter Gasreinigungsmasse auszugehen. (**D. R. P. 277 504.**)

Über die Herstellung einer Farbe aus erschöpfter, evtl. entschwefelter Gasreinigungsmasse durch mechanische Behandlung (Schlämmen, feinstes Vermahlen usw.) ohne vorhergehende chemische Bearbeitung siehe **D. R. P. 261 000.** Je nach der Herkunft der Gasreinigungsmasse und je nach der ihr angepaßten Behandlung erhält man blaue, olivgrüne oder auch braune Farbpulver, die für Öl-, Wasser-, Leim-, Druckfarben usw. verwendbar sind.

Zur Herstellung von Silicatfarben fällt man nach **D. R. P. 167 934** die wässerige Lösung eines Gemisches mehrerer Metallsalze mit Wasserglaslösung aus und vermahlt die so erhältlichen Hydrosilicate nach teilweiser oder gänzlicher Trocknung. Die Kupferverbindung ist bläulichgrün, die Zinkverbindung weiß, beide geben gemischt ein blaß-bläulichgrünes Pulver, während die direkt erhaltene Kupferzinkverbindung himmelblau ist; die Aluminiumkupferverbindung ist rein grün.

Zur Bereitung von für Öl- oder Leimfarben geeigneten Silicatfarben oder Farbträgern unter gleichzeitiger Gewinnung von Bariumchlorid setzt man z. B. 100 Tl. durch Glühen von Ton mit Schwerspat erhaltenes Bariumaluminiumsilicat bei etwa 80° mit 500 Vol.-Tl. Magnesiumchloridlösung um. Man erhält so ein teigförmiges Magnesiumaluminiumsilicat, das als vollwertiger Ersatz für Satinweiß gilt und daneben Bariumchloridlösung. (**D. R. P. 320 863.**)

Eine ausführliche Beschreibung der Thüringer Erdfarbenindustrie findet sich in **D. Ind.-Ztg. 1879, 324.**

Zur Herstellung von Erdfarben verarbeitet man nach **Ö. P.-Anmeldung 6925/06** Grünerde durch Mahlung auf Naßkollergängen unter gleichzeitigem Zufließenlassen von Farbstofflösungen. Über Grünerdemischungen siehe **Farbe und Lack 1913, 93.**

Zur Herstellung von Anstrichfarben wird geschlämmte, vom Wasser größtenteils befreite Braunkohlenasche mit 2—3% Blei- oder Zinkacetat vermischt, worauf man die Mischung auf eisernen Platten solange erhitzt, als noch Wasser oder saure Dämpfe entweichen. Das trockene Produkt wird gesiebt und gibt so eine Malfarbe von guter Deckkraft. Eine größere Mannigfaltigkeit der Färbungen läßt sich erzielen, wenn man noch geringe Mengen gefärbter Salze (Eisen, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel) hinzufügt (**D. R. P. 146 694**).

Über Cassler Braun, seine Prüfung und Verwendung besonders in der Holzlackiererei siehe **Farbe und Lack 1912, 442.** Cassler Braun ist ein natürlich vorkommendes, der Braunkohle ähnlich gefärbtes Bitumen, das besonders zur Herstellung von Nußbeize dient. **[Bd. II, 34.]**

Es sei erwähnt, daß sich Casseler Braun und Grudekoks sowie andere Kohlenarten und Schwärzen, ferner auch die Resinatfarben unter besonderen Bedingungen entflammen können. Über die beim Mahlen und Aufbewahren zu treffenden Vorsichtsmaßnahmen siehe **Farbe und Lack 1920, 107.**

730. Schwärzen.

Über die verschiedenen Schwarzfarben (Reben-, Grudekoks-, Bein-, Eisen-, Holzkohlen-, Acetylen-, Tonschieferschwarz, Kunstbraunstein, Ruß und Graphit), ihre Herstellung, Verarbeitung und analytische Unterscheidung, die Verwendung zu Mischfarben mit öligen oder anderen Bindemitteln siehe **Farbenztg. 1919, 449** und **274 ff.**

Ein zusammenhängender Aufsatz über schwarze Erd- und Mineralfarben findet sich in **Farbe und Lack 1912,** beginnend **S. 241.** Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur werden zuerst die schwarzen Eisenfarben, ferner die Farbstoffe aus feinverteiltem Kohlenstoff und schließlich jene aus Steinkohlenteerasphalt besprochen.

Zur Herstellung eines schwarzen Farbstoffes, der als Ersatz der Rußschwärzen dienen soll, vermahlt man nach **D. R. P. 99 229** 100 kg fein gepulverten ungarischen Lignit mit 10 kg schwefelsaurem Eisenoxydul, gelöst in 30 l Wasser. Die braune Farbe der Kohle geht hierbei in ein reines, auch beim Trocknen bei höherer Temperatur beständiges Schwarz über.

Zur Herstellung einer schwarzen Farbe neben einem auf Gerbstoffe oder Düngemittel verarbeitbaren Extrakt erhitzt man Steinkohle, Braunkohle oder Lignit nach **D. R. P. 182 572** zur Lösung der bituminösen Bestandteile, des Schwefels und der Salze mit Lösungen von Alkalien, Sulfiden oder unterchlorigsauren Salzen, worauf der von der Lösung getrennte Rückstand einer trockenen Destillation unterworfen und der dabei resultierende Retortenrückstand feinvermahlen wird. Das Produkt bietet ein Rohmaterial zur Herstellung von Druckerschwärze und kann überhaupt als Ersatz aller üblichen schwarzen Farben verwendet werden. Überdies gewinnt man als Nebenprodukte aus dem Rohmaterial bitumenreicher Kohle auch Essigsäure und wertvolle Öle, die zu Firnis- und Terpentinersatzstoffen verarbeitet werden können.

Zur Herstellung einer Schwärze aus Steinkohle vermahlt man diese nach **D. R. P. 195 292** mit einer Ätzalkalilösung, calciniert das ganze Mahlgut und extrahiert es mit Wasser, so daß man einen feinpulverigen, nicht mehr sandigen Farbstoff erhält, der je nach Wahl der Steinkohle verschiedene Färbung zeigt. Magerkohle gibt beispielsweise eine schwach getönte tiefblaue Schwärze, Fettkohle eine solche mit schwachbrauner Tonung. Die Extraktionsflüssigkeit wird mit Säuren gefällt und der Niederschlag wird mit dem filtrierten Rückstand vermahlen.

Ein Trockenverfahren für Grudekoks, der Farbzwecken dienen soll, ist in **D. R. P. 328 529** beschrieben.

Zur Herstellung von für Druckerschwärze und lithographische Tinte verwendbaren Farbstoffen mahlt man Kohle, Schiefer, Fettabfälle oder dgl. Mineralien zu feinem Staub, den man im kräftigen Luftstrom gegen geeignete Flächen schleudert, wodurch die fremden Beimengungen ausgeschieden werden und ein nach seiner Feinheit sortiertes Produkt in geeigneten Kammern zur Ablagerung gelangt. Man erhält so auch aus kompakten Materialien Farben, die, was Feinheit betrifft, dem bisher verwendeten lockeren Ruß gleichstehen. **(D. R. P. 232 666.)**

Nach **D. R. P. 248 891** erhält man eine zur Herstellung von Öl-, Wasser- oder Buchdruckfarben geeignete Schwärze aus dem bei der Fabrikation der Braunkohlenbriketts erhaltenen, durch den Wasserdampf mitgerissenen Braunkohlenmehl. Man kocht das Mehl zur Verhütung der Selbstentzündung mit Wasser aus und schwelt das Produkt, worauf man die Masse abkühlt; durch einfaches Zerdrücken resultiert die billige deckkräftige Schwärze.

Zur Gewinnung billiger Schwärzen aus Braunkohle erhitzt man erdige Braunkohlenbriketts unter Vermeidung der vollkommenen Verbrennung auf Weißglut und gewinnt dadurch, daß man sie vor ihrer vollständigen Verbrennung in Wasser taucht, einen festen Rückstand, der im gemahlenen Zustande einen tief schwarzen, stark deckenden, beständigen Farbstoff darstellt, der sich mit Wasser- sowie mit Ölfarben gleich gut mischt und Überzüge liefert, die ohne Rücksicht auf das Bindemittel rasch trocknen. **(D. R. P. 297 111.)**

Zur Herstellung von schwärzeähnlichem Pigment destilliert man die nach **D. R. P. 274 639 Bd. III [275]** gewonnenen leichteren Öle noch einmal für sich oder destilliert das dunkelbraune Öl, das man durch Fällen der leichteren Öle mit überschüssigem Terpentin erhält und gewinnt so einen pechähnlichen Rückstand, der mit geeigneten Lösungsmitteln und Farben versetzt, ein auch nach Monaten homogen bleibendes Anstrichmittel von großem Deckvermögen darstellt. **(D. R. P. 277 602.)**

Die Bereitung einer schwarzen Farbe aus bituminösen Schiefern der Liasformation beschreibt schon **A. Lamprecht** in **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1859, 424.** Der Schiefer wurde zur Gewinnung des Farbstoffes in Zylindern bis zum Aufhören der Gasentwicklung geglüht und diente dann entweder in diesem Zustande oder nach seiner Reinigung mit Salzsäure als billigeres bzw. feineres Schwarz für Anstreichzwecke.

Zur Herstellung eines Farbstoffes aus Mineralölen nitriert man nach **D. R. P. 84 626** Roherdöl und fällt das verdünnte Nitrierungsgemisch mit Kalk. Siehe auch **Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 98.**

Nach **E. P. 24 961/11** wird eine grüne Pigmentfarbe und zugleich ein leinölähnliches Bindemittel von großer Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse, Alkalien und Säuren erhalten, wenn man eine abgekühlte Lösung von geschmolzenen Erdölrückständen oder Wachsabfällen in Benzol- oder Terpentinölersatzmitteln einige Wochen stehen läßt. Der entstandene grüne Niederschlag wird mit Kohlenwasserstoffen gewaschen und dient als Farbstoff. Das Filtrat dient als Bindemittel.

Über Herstellung eines Farbstoffes durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle siehe auch **D. R. P. 87 974.** Der Farbstoff färbt die tierische Faser gelb.

Eine Farbe, die zur Herstellung tiefschwarzer Öl- oder Lackfarben oder zum Verschneiden der üblichen Anstrichmittel dient, erhält man nach **D. R. P. 249 083** durch Destillieren eines Gemenges von Ton, Kaolinerde oder Chinaclay mit 15—30% Öl oder Fett oder auch Harz, Naphthalin, Teer oder Asphalt bei 600°. In ersterem Falle (Öl und Fett) ist die fein gemahlene Masse zu feinen Ölanstrichen verwendbar, während in letzterem Falle ein etwas gröberes, aber für Anstriche auf rauhem Untergrunde sehr geeignetes Farbmaterial resultiert.

Über Fabrikation von Schwärze durch Glühen von 160 Tl. Steinkohlenteer, 200 Tl. gelöschtem Kalk und 18 Tl. Kalialaun siehe **Dingl. Journ. 136, 389.**

Über die Herstellung einer schwarzen Farbe aus dem Scheideschlamm der Zuckerfabriken durch Glühen und die Umwandlung dieser schwarzen in eine weiße Farbe, wenn man während des Glühens Luft einleitet, siehe **D. R. P. 16 507.**

Eine sehr tiefschwarze, höchst feinzerteilte schwarze Farbe wird durch Erwärmen von Zuckersirup mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Der durch Verkohlung des Zuckers entstehende schwarze Farbenkörper wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und getrocknet und übertrifft an Schönheit und Tiefe des Farbentons die aus Kienruß dargestellten schwarzen Farbkörper. **(Polyt. Zentrh. 1859, 221.)**

Zur Herstellung schwarzer Erdfarben erhitzt man nach **D. R. P. 108 789** Lehm mit 5% Schwefel unter Luftabschluß und läßt auch so erkalten; man erhält dann eine schwarze Erdfarbe, deren Nuance durch einen größeren Schwefelzusatz nicht beeinflußt wird. Andere eisenhaltige Erden (Ocker, Siennaerde, Bolus, Umbra, Grünerde usw.) verhalten sich ähnlich; doch sind die schwarzen Töne verschieden nuanciert. Die so erhaltenen schwarzen Erdfarben lassen sich beim Erhitzen unter Luftzutritt in gefärbte Stoffe überführen, deren Tönung jedoch eine andere ist, als jene der gefärbten Ausgangsmaterialien. Eine aus Lehm gewonnene schwarze Farbe wird z. B. nach dem Erhitzen intensiv gelb und ein aus Ocker gewonnenes Schwarz rehbraun, während die Ausgangsstoffe braun bzw. ziegelrot gefärbt waren.

Über die Verwertung der Abfälle in den Mineralfarbenfabriken zur Herstellung von Steingrün, Olivfarben, Umbra, Rehbraun usw. siehe **Farbe und Lack 1912, 322.**

731. Ruß, Herstellungsverfahren. Feinverteilter Kohlenstoff.

Deutschl. Ruß(-butten) u. Buchdruckschwärze 1/2 1914 E.: 7091; A.: 11 667 dz.

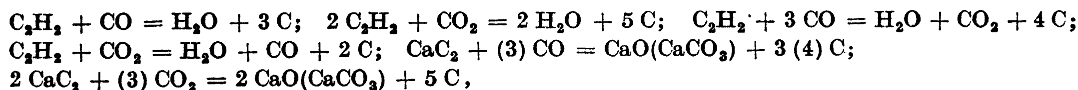
Köhler, H., Die Fabrikation des Rußes und der Schwärze aus Abfällen und Nebenprodukten, mit besonderer Berücksichtigung der Entfärbungskohle. Braunschweig 1912. — In sehr anschaulicher Weise ist die Fabrikation des Rußes an Hand zahlreicher Zeichnungen geschildert in E. Valenta, Fette, Harze, Firnisse, Ruß, schwarze Druckfarben. Halle a. S. 1908.

Man unterscheidet unter den Rußfarben je nach der Herstellung des Rußes Produkte von verschiedenem Wert, unter denen der billige Kienruß einfach hergestellt wird durch Verschwelen entteerter Holz- und Rindenstücke; er gelangt in der Haube einer vorgelagerten Rußkammer zum Absetzen. Die so erhaltenen Produkte werden ebenso wie die feineren Rußsorten, die man durch Verbrennen von Pech, Teer, Harz, Naphthalin usw. in flachen Schalen gewinnt, unter dem Begriff „Flammruß" zusammengefaßt. Der Lampenruß wird in der Weise gewonnen, daß man die Verbrennungsprodukte brennender Öle oder brennenden Camphers auf wassergekühlten Walzen auffängt; geeignete Schabmesser sorgen für den Abstrich des angesetzten Materials. Gasruß wird aus verbrennenden gasförmigen Leucht- und Brennmaterialien, besonders aus den in den Erdölgebieten massenhaft gewonnenen Petroleumgasen gewonnen. Nähere Mitteilungen über die Herstellung dieser Rußsorten finden sich z. B. in **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 108.**

Lampenruß unterscheidet sich von Gasruß durch seinen Stich ins Graue; er braucht in der Menge von 1 Gewichtsteil 3 Tl. Leinöl zum Anreiben, während sich das Verhältnis zwischen Gasruß und Leinöl wie 1 : 4 stellt. Das Verreiben mit Öl kann in jeder Farbreibmühle erfolgen, während eine Vereinigung von Ruß mit Lack unter Kühlung geschehen muß, da sich der Lack sonst zu sehr verdickt und die Farbe dadurch zähe wird. **(Farbe und Lack 1912, 434.)**

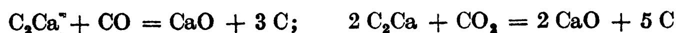
Zur Darstellung von Kohlenstoff, der zur Tuschebereitung als Druckerschwärzmaterial, zum Zementieren von Eisen und zum Oxydieren von Silber dienen kann, bringt man Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese enthaltende Gase auf Acetylen oder Carbide zur Einwirkung und erhält,

wenn man die Gase durch erhitzte Röhren leitet oder sie unter Druck der Einwirkung des elektrischen Funkens aussetzt, gemäß den Gleichungen



$$C_2H_2 + CO = H_2O + 3\,C; \quad 2\,C_2H_2 + CO_2 = 2\,H_2O + 5\,C; \quad C_2H_2 + 3\,CO = H_2O + CO_2 + 4\,C;$$
$$C_2H_2 + CO_2 = H_2O + CO + 2\,C; \quad CaC_2 + (3)\,CO = CaO(CaCO_3) + 3\,(4)\,C;$$
$$2\,CaC_2 + (3)\,CO_2 = 2\,CaO(CaCO_3) + 5\,C,$$

Kohlenstoff in feiner oder auch krystallinischer Form, der stets frei von allen teerigen Bestandteilen ist. **(D. R. P. 112 416.)** Man erhält in geschlossenen Stahlgefäßen mit einem Anfangsdruck von 6 Atm. und einem Explosionsdruck von 125 Atm. durch elektrische Zündung auch beim Ersatz des Acetylens durch Carbid



$$C_2Ca + CO = CaO + 3\,C; \quad 2\,C_2Ca + CO_2 = 2\,CaO + 5\,C$$

sehr reinen, stark färbenden, gut deckenden, Wärme und Elektrizität gut leitenden Ruß bzw. Graphit von der hohen Dichte 2—2,5, der sich besonders gut für Schleifkontakte eignet. Das Verfahren ist auch zum Härten von weichem Eisen und zum Schwarzfärben des Silbers geeignet. **(A. Frank, 77. Naturforschertag, Meran 1905.)** Vgl. **[549]**.

Ein Verfahren zur Rußgewinnung aus Acetylen ist in **D. R. P. 92 801** beschrieben.

Zur Herstellung von feinverteiltem, amorphem oder krystallinischem Kohlenstoff entzündet man Kohlenwasserstoffe evtl. in Verdünnung mit Kohlendioxyd, also Gasgemenge, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zur Explosion bringen lassen, in vorgewärmtem Zustande und nach weiter Zuleitung von Luft zur Verstärkung der Explosionswirkung, unter Druck. So explodiert z. B. ein Gemenge von gleichen Teilen Kohlensäure und Äthylen nach dem Vorwärmen auf 400° schon unter dem Druck von 6 Atm., während das kalte Gemenge auch unter 12 Atm. Druck nicht zur Entzündung gebracht werden kann. **(D. R. P. 212 202.)**

Zur Erzeugung von Ruß verbrennt man geringwertige brennbare Gase im Gemisch mit Benzol oder ähnlichen Dämpfen statt des bisher aus Paraffinöl gebildeten Ölgases in besonderen Brennern bzw. Apparaten. **(D. R. P. 109 826.)**

Zur Herstellung von Ruß verbrennt man vorgeschmolzenes Naphthalin in Dochtlampen und sorgt durch Kühlung der Dochte oder Dochthülsen dafür, das das Naphthalin nicht absublimiert. **(D. R. P. 157 542.)**

Ruß für Tusche, Tinten, Bleistifte, Lacke, Druckerschwärze, Bogenlampenkohlen usw. wird nach D. R. P. 194 939 aus Kohlenwasserstoffen durch Zündung mit Hilfe des elektrischen Funkens oder des Knallquecksilbers hergestellt. Über die Ausführung des Verfahrens in einem auf beliebige Höhe heizbaren Zersetzungsgefäß siehe die Schrift; vgl. **D. R. P. 194 301.**

Zur Herstellung von Ruß laugt man bituminöse Rohkohle aller Art in mehlfeinem Zustande zuerst mit warmem Wasser, dann mit stark verdünnten, dann mit 10—30proz. Ätzalkalilösungen in Schlagmühlen aus, läßt nun evtl. eine Nachbehandlung mit Schwefelsäure oder Flußsäure folgen, wäscht nach jeder Operation gut aus, wäscht den von der größten Wassermenge befreiten Ruß mit Alkohol und trocknet schließlich bei etwa 200°. Das Ätznatron kann man auch durch Kochsalz, schwefelsaures Natron oder Soda in wässeriger Lösung ersetzen, wenn man die wässerige Lösung dieser Salze zusammen mit dem Ruß elektrolysiert. **(D. R. P. 282 891.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ruß und Wasserstoff durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen sind in **D. R. P. 305 455** beschrieben.

Durch Spaltung von Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen in hintereinander geschalteten Retorten, die auf 700—800°, weiter auf 900—1000° und schließlich auf 1200—1400° erhitzt sind, erhält man drei Sorten Kohlenstoff, und zwar zuerst Ruß und schließlich Graphit. **(D. R. P. 312 546.)**

732. Ruß, Herstellungsvorrichtungen.

Die eigentliche Rußfabrikation ist eine reine Apparaturfrage und hat demnach nur geringes chemisches Interesse, an Patenten auf Verfahren zur Herstellung von Rußarten und den hierzu dienenden Apparaten seien erwähnt die **D. R. P. 127 467, 132 838, 138 940, 141 884, 198 646, 201 262, 203 711,** ferner:

Die Gewinnung von Ruß mittels elektrischer Ströme von 10 000—40 000 Volt Spannung, die man auf rohes Erdöl oder andere flüssige Kohlenwasserstoffe einwirken läßt, nach **D. R. P. 74 270.**

Eine Vorrichtung zur Darstellung von spezifisch schwerem Ruß ist in **D. R. P. 105 633** und **114 220** beschrieben.

Bei einer Methode der Rußdarstellung richtet man die Flammen direkt auf Wasser, dem man Hydroxyde, Chloride oder Salze zusetzt, um die Filtrierbarkeit des abgeschiedenen Rußes zu begünstigen. **(D. R. P. 148 258.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Teer und anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen durch Verbrennung der gasförmigen Destillate mit räumlich oberhalb der Destillationsmaterialien erfolgender Zufuhr von Verbrennungsluft ist durch die fortwährende Bewegung des Brennstoffspiegels durch Gasrührung, Pumpen bzw. Zirkulation der Flüssigkeit gekennzeichnet. **(D. R. P. 179 179 und 202 118.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von amorphem Kohlenstoff durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen, die in einer Anzahl von Spaltapparaten erstmalig elektrisch entzündet werden, worauf sich die Explosion im ersten Apparat die Spaltung auch in die anderen fortpflanzt, sind in **D. R. P. 207 520** beschrieben.

Vgl. die Verfahren zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen durch Zündung mittels des elektrischen Funkens oder durch Knallquecksilber und die zugehörigen Vorrichtungen zur Rußgewinnung nach **D. R. P. 194 301** und **194 939.**

Ein anderes Verfahren zur Erzeugung von Ruß durch Zerlegung von in einem Spaltapparat vergasten und mit dem elektrischen Funken zur Explosion gebrachten Kohlenwasserstoffen, wobei die Bildung teerartiger Rückstände vermieden wird, ist in **D. R. P. 212 345** beschrieben.

Vgl. auch **D. R. P. 223 070:** Vorrichtung zum Verbrennen gasförmiger oder flüssiger Brennstoffe zwecks Herstellung von Ruß.

Zur Herstellung von Ruß führt man die Kohlenwasserstoffe kontinuierlich, ohne besondere Wärmezufuhr, dem Spaltbehälter zu und setzt diesen unter Druck, wobei die erstmalige Entzündung der Kohlenwasserstoffe durch den elektrischen Funken und die weitere Zersetzung durch einen durch die aufeinanderfolgenden Explosionen glühend gehaltenen Metalldraht bewirkt wird. **(D. R. P. 223 416.)**

Siehe ferner das Verfahren zur technischen Gewinnung von Ruß aus Flammen nach **D. R. P. 256 675** und: Herstellung von Ruß aus Kohlenwasserstoffen oder ihren Gemischen nach **D. R. P. 268 291.**

Über Herstellung von Ruß durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen oder ihren Gemischen, z. B. Acetylen, in einer besonderen Vorrichtung, mit der es gelingt trockenen, sehr feinen, von mechanisch gebundenem Wasserstoff freien Ruß zu erhalten, so daß dessen Nachbehandlung nicht notwendig ist, siehe **D. R. P. 270 199.**

Ferner: Vorrichtung zur Entfernung von Ruß mit Hilfe von Gasströmen aus Spaltvorrichtungen für Kohlenwasserstoffe. **(D. R. P. 275 100.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Kohlenstoff abscheidenden Gasen im elektrischen Ofen und zur Bildung von Ruß neben brennbaren Gasen aus Erdölrückständen, Teer oder billigen Kohlenwasserstoffen. **(D. R. P. 285 665.)**

Verfahren zur Darstellung von Ruß in einer besonderen Vorrichtung. **(D. R. P. 288 900.)**

Verfahren zur Erzeugung von Flammruß in ununterbrochenem Betriebe, bei dem man die rußhaltigen Gase stark abkühlt und sie dann in aus Bleiblech bestehende Absetzkammern leitet. **(D. R. P. 295 517.)** Vgl. **D. R. P. 322 612.**

Verfahren zur Erzeugung von Ruß durch Zersetzung eines Gemenges von flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen mittels eines elektrischen Lichtbogens von weniger als 1000 Volt Spannung. **(D. R. P. 297 266.)**

Über die Herstellung des Rußes durch Verbrennung von Naturgas bei ungenügendem Luftzutritt in Berührung mit metallischen Oberflächen siehe **J. Perrott** und **O. Neal** in **Journ. Franklin-Inst. 188, 274.**

733. Rußbehandlung, Ausbeuteerhöhung.

Eine Vorrichtung zur Befreiung des aus Kohlenwasserstoffen durch Spaltung gewonnenen Rußes von gasförmigen Beimengungen ist in **D. R. P. 271 901** beschrieben.

Zur Verbesserung der Qualität des Rußes verrührt man ihn nach **D. R. P. 263 292** mit Lösungen von Oxydationsmitteln, z. B. Hypochloriten, Halogenen, Eisenchlorid, Chromsäure, Permanganat usw., und wäscht den so behandelten Ruß nachträglich erschöpfend mit Wasser aus.

Nach **D. R. P. 262 181** läßt sich Ruß ohne Bindemittel brikettieren, wenn man ihn anhaltend mit Wasser verknetet bis eine plastische Masse entsteht, die bei gelindem Druck gepreßt wird.

Nach **P. Ehrenberg** und **K. Schulze** beruht die schwere Benetzbarkeit des Rußes, Straßenstaubes, Ackerbodens oder des Moores in erster Linie, wie Versuche mit Torfmehl und Ruß ergaben, auf Luftadsorption, da es gelang, feinen Ruß durch Abpressen der Luft benetzbar zu machen, ihm jedoch diese Benetzbarkeit wieder zu nehmen, wenn man ihn nachträglich wieder mit Luft behandelte. **(Z. f. Kolloide 15, 183.)**

Kienruß mit seinem zehnfachen Gewichte 66grädiger Schwefelsäure, von 66° Bé. gemischt und nach 24stündiger Berührung gewaschen, läßt sich mit Leichtigkeit in Wasser verteilen und besitzt alle Eigenschaften der chinesischen Tusche; auch kann er so den Druckfarben einverleibt werden. **(Dingl. Journ. 207, 76.)**

Um Ruß mit Wasser vollkommen mischen zu können, setzt man einem Teil Ruß nach **J. F. Sacher, Farbe und Lack 1912, 350** unter beständigem Rühren langsam 2 Tl. Wasser zu (nicht umgekehrt), oder entzieht noch besser, wenn es auf den Preis nicht ankommt, dem Ruß die fettigen Bestandteile mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel oder durch Glühen bei Luftabschluß. Auch kann man ihm Stoffe zusetzen, die sich mit Wasser emulgieren lassen, z. B. Seife, wasserlösliche Öle oder auch Dextrin, lösliche Stärke usw., doch hängt die Natur dieser Zusatzstoffe natürlich von dem Verwendungszweck der Rußfarbe ab.

Um pulverförmige Substanzen, besonders Farbstoffe oder Ruß (auch Lycopodium) mit Wasser leicht benetzbar zu machen, mischt man sie nach **D. R. P. 167 423** mit 1% fertiger

Seife oder vermengt die Substanz nach **D. R. P. 167 424** mit Stoffen (trockene Soda und der entsprechenden Menge flüssiger Ölsäure), aus denen sich beim Verrühren mit Wasser Seife bildet.

Zur Erzeugung von kolloidalem Ruß und homogenen, klar durchsichtigen, schwarzbraunen Rußgelen setzt man den wässerigen Rußsuspensionen Saponin zu. In ähnlicher Weise können auch amorphe Kohle, ferner bei niedriger Temperatur reduziertes Wolfram, Nickel, Palladium oder Platin oder auch Arzneimittel von Art des Zinkoxydes oder Calomels in haltbare Suspension bzw. kolloidale Lösung übergeführt werden. **(D. R. P. 313 339.)**

Zur Erhöhung der Rußausbeute bei der Verarbeitung von Steinkohlenteer und ähnlichen Stoffen extrahiert man aus ihnen die löslichen Bestandteile mit geeigneten Lösungsmitteln und verarbeitet sie nach der Filtration vom Kohlenstoff und nach Entfernung oder zusammen mit den Lösungsmitteln in bekannter Weise auf Flammruß. Als Lösungsmittel eignet sich Naphthalin, mit dem man den Teer oder das Pech behandelt. Auf diese Weise wird der sonst bedeutende Anfall koksartigen Rückstandes vermindert, der aus dem elementaren Kohlenstoff des Teers oder Pechs entsteht oder sich während der Verrußung an den heißen Ofenwandungen bildet, und überdies gewinnt man in dem Kohlenstoffrückstand der Extraktion ein dem Ruß gleichwertiges Material. **(D. R. P. 208 600.)**

Über die Beseitigung des Glanzrußes vom Innern der Rauchfänge mittels einer Kalkmilch-Pottaschelösung, siehe **D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 51.**

REGISTER.

Die Zahlen geben die Kapitelnummern an. Legierungen sind nach den Anfangsbuchstaben des vorwiegenden Metalles angeordnet.

A

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

B

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

F

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

G

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

L

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

O

P

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Q

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

T

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

U

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

X

Y

Z

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.